This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06906869 4

PKA

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

A. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

JAHRGANG 1844.

ERSTER BAND.

LEIPZIG 1844.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

A. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

EIN UND DREISSIGSTER BAND.

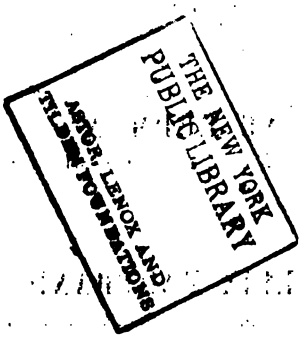
UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BISCHOF, CREUZBURG, FÜRSTENBERG, HERMANN, KERSTEN, KRUTZSCH, PLEISCHL, STEIN, SÜERSEN.

LEIPZIG 1844.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.


THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS

Inhalt des ein und dreissigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

I. Ueber das Amylmercaptan (Amylsulfür-Schwefelwasserstoff). Von Herrmann Krutzsch 1
Nachschrift von Erdmann 4
II. Ueber die Bildung des Wachses der Bienen. Von Dumas und Milne Edwards 5
III. Ueber das chinesische Wachs. Von B. Lewy 13
IV. Ueber die Vegetation, vom chemischen Gesichtspuncte betrachtet. Von F. C. Calvert und E. Fernand . . . 15
V. Ueber die Zersetzung des Kohlensäuregases und der kohlensauren Alkalien durch das Sonnenlicht. Von John W. Draper 21
VI. Ueber eine neue Methode, um die zur Aufnahme photographischer Bilder bestimmten Platten zu reinigen. Von Daguerre 40
VII. Chemische Analyse des Prager Thonschiefers. Von A. Pleischl 45
VIII. Neues eudiometrisches Verfahren. Von Alphons Dupasquier 56
IX. Ueber eine neue Pflanzensubstanz (Apiin). Von Heinrich Braconnot 60
X. Neues Verfahren, Cyan zu bereiten. Von Alexander Kemp 63
Literatur 64

Zweites Heft.

XI. Das chemische Laboratorium der Universität Leipzig. Mit zwei Steindrucktafeln 65
XII. Untersuchungen über die Zirkonerde. Von R. Hermann 75
XIII. Untersuchungen einiger russischer Mineralien. Von R. Hermann 89
XIV. Ueber die chemische Zusammensetzung einiger sächsischer Mineralien und Gebirgsarten. Vom Professor Kersten . 103
XV. Chemische Untersuchung der Substanz der schwärzlich-braunen Concretionen im Fruchtschiefer. Vom Prof. Kersten 108
XVI. Ueber die trockne Destillation des Drachenblutes. Von Glénard und Boudault 111
XVII. Ueber die Zersetzungsproducte des Bernsteins durch die Hitze. Von *Pelletier* und Philipp Walter 113

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS

Sechstes Heft.

Seite

XLIII. Ueber Sumpf- und Grubengas, Bildung der Stein- und Braunkohlen, über Kohlensäure-Exhalationen und Bildung der Sauerquellen. Von Gustav Bischof 321

XLIV. Ueber einen in einer Steinkohlengrube durch schädliche Exhalationen stattgefundenen Unglücksfall, nebst allgemeinen Bemerkungen über die Natur solcher Exhalationen. Von Gustav Bischof 343

XLV. Ueber die Erkennung des Lithions bei Gegenwart von Natron. Von W. Stein 361

XLVI. Ueber das Chlor-Chondrin. Von G. D. Schröder. . 364

XLVII. Ueber die Eigenschaft des Cyankaliums und des Cyaneisenkaliums, die Metalle aufzulösen. Vom Fürsten Pierre Bagration 367

XLVIII. Ueber das Quecksilberoxychlorür. Von Harald Thaulow 370

XLIX. Analyse einer Legirung von Zinn und Antimon. Von Chevallier u. Lassaigne 372

L. Reaction auf Strychnin 374

LI. Darstellung von Stickstoff 375

LII. Darstellung der Kohlensäure und des oxydirten Stickgases, Stickstoffoxyduls, im starren Zustande, durch Herrn Johann Natterer in Wien. Briefliche Mittheilung von Prof. Pleischl 375

LIII. Ueber einige neue milchsaure Salze. Von S. H. Lepage 377

LIV. Ueber eine Erscheinung, welche die Seifenblasen darbieten, wenn sie auf Kohlensäuregas schwimmen. Auszug aus zwei Briefen vom Prof. Marianini 379

LV. Ueber einen Obsidian aus Indien, welcher beim Durchsägen mit Detonation zersprang. Von A. Damour . . 380

Literatur 384

Siebentes Heft.

LVI. Ueber die Atomgewichte des Kupfers, des Quecksilbers und des Schwefels. Von O. L. Erdmann und R. F. Marchand 385

LVII. Ueber die Reaction einiger Säuren und besonders der schwefligen Säure auf die Metalle. Von M. J. Fordos und A. Gélis 402

LVIII. Ueber das in der käuflichen Schwefelsäure aufgelöste schwefelsaure Bleioxyd u. die Unfällbarkeit seines Metalles als Sulfür durch Schwefelwasserstoff. Von A. Dupasquier 417

LIX. Untersuchungen über das Narcotin u. seine Zersetzungsproducte. Von Wöhler 420

LX. Ueber das Wesen der Fäulniss und Gährung. Von Dr. Helmholtz 429

LXI Ueber die Producte der trocknen Destillation der Schwefelcyanmetalle. Von C. Gerhardt 438

LXII. Untersuchungen über die Elementarzusammensetzung der verschiedenen Holzarten und über den jährlichen Ertrag eines Hectares Waldung. Von E. Chevandier . . . 441

LXIII. Analyse einer von den Eingebornen der Umgegend von Caracas (Südamerika) zur Vergiftung ihrer Waffen angewandten Substanz. Von Pedroni 446

LXIV. Untersuchungen über die blaue Milch 448

PKA

der Meinung bewogen, dass die Natur diesen arbeitsamen Insecten nicht die Sorge aufgebürdet habe, die zur Bildung ihrer Waben geeigneten Materien selbst zu erzeugen, sondern sie dieselben nur angewiesen habe, diese Materien zu sammeln und dann zu verarbeiten. Diess ist nämlich die Ansicht, bei welcher Swammerdamm *), Maraldi **) und Réaumur ***) sich beruhigt haben. Sie glaubten, dass der Pollen der Blumen, von der Biene gesammelt, so zu sagen das rohe Wachs sei, und dass, um dasselbe fertig zu machen, es nur von einer aus eigenthümlichen Organen der Biene abgesonderten Flüssigkeit durchdrungen würde. Aber die Versuche von Hunter haben uns gelehrt, dass bei der Production des Wachses das Insect keine so einfache Rolle spiele; denn dieser grosse Anatom hat gezeigt, dass diese Materie von den Wänden einer gewissen Anzahl von mit Drüsen versehenen Taschen, welche sich an dem Unterleibe des Insectes befinden, abgesondert werde, und dass dieselbe sich dort in der Form von Lamellen ansammele †). Dieses erste Resultat wurde auch von Huber ††) bestätigt, aber es genügte diesem geistreichen und gewandten Beobachter nicht. Angetrieben durch den Forschungsgeist, von dem Huber den Entomologen ein so schönes Beispiel geliefert hat, versuchte er, ob das auf diese Art von den Bienen abgesonderte Wachs in ihren Nahrungsmitteln schon präexistire und nur durch ihren Körper hindurch gehe, um sich in den Wachsbeuteln ihres Unterleibes anzusammeln, oder auch, ob es von diesen Insecten erzeugt und auf Kosten der zuckerhaltigen Substanzen gebildet sei, welche sie aus der Krone der Blumen schöpfen. Um diese Frage zu lösen, schloss er Bienen in einen Korb ohne Ausgang ein und gab ihnen als Nahrungsmittel nur Honig oder Zucker; die gefangenen Arbeiter fuhren dessenungeachtet fort, ihre Wachswaben zu construiren, und er schloss daraus, dass die Bienen die Fähigkeit hätten, den Zucker in Wachs umzuwandeln.

---

*) *Biblia naturae et Collect. Academ., V. p.* 237.

**) *Observations sur les Abeilles (Mém. de l'Acad. des Scienc. année* 1712.)

***) *Mémoire pour servir à l'Histoire des Insectes, V. p.* 403.

†) *Philosophical Transactions*, 1792.

††) *Nouvelles observations sur les Abeilles, II. chap.* 1.

Dieses Resultat, welches für die Entomologie von so grosser Bedeutsamkeit ist, interessirt den allgemeinen Physiologen nicht weniger lebhaft, da es auf's Engste in Verbindung steht mit einer der wichtigsten Fragen dieser Wissenschaft, mit der Theorie der Ernährung der Thiere. Auch hat man davon Gebrauch gemacht bei einer neuern Discussion, welche vielleicht noch der Academie im Gedächtnisse sein wird, und die Beobachtungen von Grundlach *), der neulich die Versuche von Huber wiederholt, aber vergessen hat, den Namen seines achtungswerthen Führers anzugeben, sind von Liebig als eins der stärksten Argumente citirt worden zu Gunsten der Ansicht, welche er vertheidigt. Aber die Schlussfolgerungen, welche der berühmte Entomolog von Genf und sein Nacheiferer von Cassel aus ihren Versuchen gezogen haben, sind vor der Kritik nicht gesichert gewesen; die Mehrzahl der Chemiker hat dieselben nur mit Bedenken angenommen **), und es wurde besonders schwer, ein völliges Vertrauen denselben zuzuwenden, seitdem man gesehen hatte, dass alle die durch die Praxis als am günstigsten für die Mästung der Thiere bewährten Nahrungsmittel solche Quantitäten von fetter Substanz enthalten, als hinlänglich ist, um sich ihre Wirkung zu erklären, ohne dem Thiere, welches sich durch dieselben ernährt, die Fähigkeit der Erzeugung des Fettes beilegen zu müssen. In der That, um die Schlussfolgerungen von Huber als richtig anerkennen zu lassen, hätte er die in den Körpern der dieser Zuckernahrung ausgesetzten Bienen präexistirende Quantität fetter Substanz nachweisen, dieselbe mit derjenigen des producirten Wachses vergleichen und dann untersuchen müssen, ob die Thiere während des Verlaufes des Versuches nicht abgemagert seien; denn es ist bekannt, dass die Absonderungen im Allgemeinen noch eine gewisse Zeit hindurch fortdauern, selbst dann, wenn die ganze Ernährung unterbrochen worden ist, und dass in diesem Falle dieselben auf Kosten der in den Organen präexistirenden Substanzen bewerkstelligt werden; das in den verschiedenen Theilen des Körpers niedergelegte Fett wird alsdann absorbirt und scheint verwandt zu werden, als ob es ein Nahrungsmittel

*) Die Naturgeschichte der Bienen. Cassel 1842.

**) S. Berzelius, Lehrb. d. Chemie, Th. V. — Thénard, *Traité de Chimie, IV. p.* 477.

gewöhnlicher Art wäre. Da nun weder Huber noch Grundlach diese Umstände beachtet haben und man folglich sich fragen muss, ob in den Versuchen dieser beiden Entomologen das abgesonderte Wachs wirklich erst auf Kosten des Zuckers, wovon ihre Bienen sich nährten, erzeugt sei, oder auch, ob dieses nicht schon vorher aus den Pflanzen gesammelt und im Innern der Körper der Insecten aufbewahrt worden sei, eben so wie dieses mit dem Fette der Fall zu sein scheint, welches in so grosser Menge um die Eingeweide der Mehrzahl der Larven sich ansammelt und welches dann in der Periode der Enthaltsamkeit verschwindet, während welcher die Metamorphose völlig beendet wird.

In der Hoffnung, diese Schwierigkeiten zu heben, haben wir uns vereinigt, um den berühmten Versuch von Huber zu wiederholen, indem wir denselben so viel wie möglich mit Hülfe der chemischen Analyse vervollständigten, und indem wir uns so vor den Ursachen zum Irrthum, welche wir angeführt haben, bewahrten.

Nach verschiedenen fruchtlosen Versuchen, welche hier mitzutheilen unnütz wäre, sind wir dahin gelangt, unsere gefangen gehaltenen und einer bestimmten Lebensordnung unterworfenen Bienen zum Arbeiten zu bringen.

Unser erster Versuch war der Ansicht von Huber nicht günstig. Ein Bienenschwarm wurde in einen neuen Korb gebracht und dieser in eine Kammer gestellt, deren Fenster mit einem Gewebe von Metalldraht bekleidet war, und die Bienen wurden durch eine beliebige Menge Zuckercassonade ernährt. Nach einigen Tagen der Gefangenschaft fingen die Arbeitsbienen an zu arbeiten und machten zwei kleine Wachswaben; aber ihre Thätigkeit war nur von kurzer Dauer, und es schien bald, dass es ihnen unmöglich sei, in der Production von Wachs fortzufahren, obgleich sie erst eine sehr geringe Quantität desselben geliefert hatten. Die beiden Kuchen nämlich wogen nur 4,284 Gr. und gaben nur 3,5 Gr. reines Wachs; die Bienen, welche zu der Production desselben beigetragen hatten, waren der Zahl nach 5615 zugegen. Jede Arbeitsbiene hatte also im Mittel ungefähr ein halbes Milligramm Wachs geliefert, und die Analyse einer gewissen Anzahl dieser Insecten, welche vor dem Anfange des

Versuches war angestellt worden, hatte uns überzeugt, dass der Körper eines jeden derselben ungefähr 2 Milligr. schon gebildeter fetter Substanzen enthalten musste.

Da also unsere Bienen, welche mit Zucker gefüttert wurden, nur so beschränkte Quantitäten Wachs gaben, und die Ursachen zu unvermeidlichen Fehlern bei Untersuchungen solcher Art beträchtlicher sind als die Wirkungen, welche wir zu messen gehabt haben, so schien es uns unnütz zu sein, noch zu untersuchen, ob die erhaltene fette Substanz während der Dauer dieses Versuches wirklich producirt worden sei oder nicht; wir haben es vorgezogen, den Versuch zu wiederholen, indem wir die für die Lebensart der Bienen günstigsten Bedingungen zu Wege brachten, nämlich dadurch, dass wir sie mit Honig ernährten, nachdem wir vorher die in diesem Nahrungsmittel enthaltene Quantität Wachs bestimmt hatten.

Vier Bienenschwärme wurden in mit Glasfenstern versehene Körbe gebracht, welche auf die Art eingerichtet waren, dass der zur Ernährung unserer Bienen bestimmte Honig und das Wasser leicht in dieselben hineingebracht werden konnte. Drei von diesen Schwärmen haben keine Spur von Wachs geliefert, obgleich die Ordnung, der man sie unterwarf, ihnen eine genügende Nahrung zu verschaffen schien. Der 4. Behälter aber gab uns andere Resultate.

Der Schwarm, welcher Gegenstand dieses Versuches war, hatte in seinem alten Korbe mehrere Wachswaben gebildet, aber er war sehr schwach, da er nur 2005 Arbeitsbienen enthielt. Den 7. Juli nahmen wir sie aus dem Korbe heraus, nachdem wir 117 zur Analyse bestimmte Individuen von ihnen getrennt hatten, um uns über die in den Körpern dieser Insecten schon präexistirende Menge fetter Substanz Aufklärung zu verschaffen.

Wir erhielten auf diese Art 0,208 Gr. fetter Substanz.

Jede Biene lieferte uns also im Mittel 0,0018 Gr. fetter Substanz *), und wenn man dieses Resultat für die Bestimmung

*) Diese Bestimmung weicht sehr wenig ab von den Resultaten, welche die Analyse einer bestimmten Anzahl Bienen lieferte, die in den 3 anderen Körben fast denselben Bedingungen ausgesetzt wurden. Nämlich in dem einen von diesen Versuchen fanden wir im Mittel genommen 0,0017 Gr. an fetter Substanz für jedes Individuum, in dem zweiten 0,0021 und in dem dritten 0,002.

der in dem Körper der übrigen 1788 Arbeitsbienen enthaltenen anwendet, so sieht man, dass die Totalmasse an fetter Substanz, welche unser gefangener Schwarm enthielt, nicht über 3,218 Gr. betragen konnte.

Der unsern Bienen zur Nahrung bestimmte Honig enthielt nach unserer Analyse dem Gewichte nach $\frac{8}{10000}$ wachsartiger Substanz. Während der ersten 10 Tage des Versuches brachten wir 411,779 Gr. dieses Nahrungsmittels in unsern Bienenkorb hinein, und folglich gaben wir unsern Arbeitern 0,329 Gr. an fetter Materie, die der zuckerartigen Substanz beigemischt war.

Kürze Zeit nach ihrer Einsperrung fingen die Bienen an zu arbeiten, und den 18. Juli, also am 12. Tage des Versuches, nahmen wir aus dem Korbe 3 Kuchen heraus, deren rohes Gewicht ungefähr 17 Grammen betrug und deren Zellen Eier oder Larven enthielten. An den folgenden Tagen zeigten unsere Bienen eine grosse Unruhe, veränderten oft ihren Platz und fingen nicht an von Neuem zu arbeiten; aber diese Unterbrechung in ihrer Thätigkeit schien nicht auf Mangel an Materialien zum Bauen zu beruhen, denn es fiel von dem Unterleibe unserer Arbeiter eine beträchtliche Menge von Wachslamellen ab, welche wir sorgfältig sammelten und zu den vorher erhaltenen Kuchen hinzuthaten. Der Versuch wurde bis zum 8. August fortgesetzt, und während dieser zweiten Periode verzehrten unsere Bienen 423,110 Gr. Honig; viele starben und zuletzt hörten sie auf, sich gruppenweise zu vereinigen, welches sie immer thun, wenn sie die Waben construiren wollen.

Um die wirkliche Quantität an wachsartiger Substanz zu bestimmen, sowohl in den Kuchen selbst, als in dem Körper der Larven und in den auf dem Boden des Korbes zerstreut umherliegenden Lamellen, vertrocknete man zuerst die Larven im Wasserbade, darauf behandelte man das Ganze, zu drei wiederholten Malen, mit kochendem Wasser, um die zuckerartige Materie und einige andere fremdartige Substanzen aufzulösen. Die so gereinigte Masse wurde der Einwirkung des kalten Alkohols unterworfen, welcher bei der Verdampfung im Wasserbade einen Rückstand hinterliess, der 0,064 Gr. wog und identisch zu sein schien mit der vorher aus den Bienen ausgezogenen fetten Materie. Endlich wurde der bei der Einwirkung des Alkohols bleibende

Rückstand mit kochendem Aether behandelt, und diese Flüssigkeit, zuerst im Wasserbade und darauf im Oelbade bei 140 Centigraden abgedampft, hinterliess 11,451 Gr. reines Wachs.

Das ganze Gewicht des von unsern Bienen gelieferten Wachses betrug also 11,515 Gr., welches, getheilt durch die Anzahl der Arbeitsbienen, im Mittel für die Production eines jeden Individuums 0,0064 Gr. ausmacht. Diese Quantität ist also, wie man sieht, weit grösser als die in dem Organismus unserer Insecten beim Anfange des Versuches präexistirende Menge an fetter Materie, oder als die in ihren Körper mit dem Honig, womit wir sie ernährt haben, hineingebrachte. Aber um die Resultate noch genügender zu machen, mussten wir noch die Menge an Fett bestimmen, welche noch in dem Innern unserer Arbeiter übrig sein konnte, nachdem sie das Wachs, dessen wir Erwähnung gethan haben, geliefert hatten. Einige Tage nachdem die Arbeiten aufgehört hatten, nahmen wir daher aus dem Korbe 105 geschlechtslose Bienen heraus, um dieselben zu analysiren. Weit entfernt, von der Lebensart, der wir sie unterworfen hatten, gelitten zu haben, befanden sie sich im Gegentheil in sehr gutem Zustande und schienen fetter geworden zu sein, denn sie wogen 13,418 Gr.; diess macht für jedes Individuum 0,1277, während vor dem Versuche das Gewicht einer jeden Biene im Mittel nur 0,087 Gr. betrug. Man konnte leicht das in den Taschen des Unterleibes angesammelte Wachs wahrnehmen, und die 8 Lamellen, welche wir von einem Individuum abnahmen, wogen 0,0015 Gr. Die Körper dieser Bienen wurden, nachdem sie im Wasserbade eingetrocknet worden waren, auf dieselbe Art behandelt wie bei der ersten Analyse, und man erhielt 0,442 Gr. an fetter Materie, wovon also auf jedes Individuum 0,0042 Gr. kommen.

Bei der Beendigung des Versuches, am 8. August, machten wir von Neuem eine Analyse mit unsern Bienen. Es wurde mit 504 Individuen operirt, deren mittleres Gewicht für jedes Individuum 0,106 Gr. betrug, und man fand, dass ein jedes noch im Mittel 0,004 Gr. fetter Substanz enthielt; diese Insecten waren also während der zweiten Periode ihrer Gefangenschaft ein wenig abgemagert, aber diess erklärt sich leicht aus der grossen Unruhe, in welcher sie sich damals befanden. Indess enthielten sie noch

mehr als doppelt so viel an fetter Substanz, als am Anfange des Versuches.

Wenn man die so eben angeführten Zahlen betrachtet, so sieht man, dass die Quantität der in dem Organismus am Anfange des Versuches präexistirenden fettartigen Substanzen durchaus ungenügend ist, um die Production des Wachses, welche wir nachgewiesen haben, zu erklären. Nämlich:

Die in dem Körper einer jeden Biene präexistirende fette Materie ist bestimmt worden zu .	0,0018 Gr.
Die einer jeden Arbeitsbiene während der ganzen Dauer des Versuches gelieferte fette Substanz betrug	0,00038 -
Also die Totalmenge an fetter Materie, deren Ursprung der Nahrung zugeschrieben werden könnte, beträgt noch nicht für jede Biene .	0,0022 -
Nun hat während des Verlaufes des Versuches jeder Arbeiter eine Quantität Wachs producirt von	0,0064 -
Und nach dieser beträchtlichen Absonderung enthielt jede Biene noch im Innern ihres Körpers, sowohl an Wachs wie an gewöhnlichem Fette	0,0042 -
Totalmenge	0,0106 Gr.

Sobald die Jahreszeit es uns erlauben wird, haben wir uns vorgenommen, diesen Versuch in einem grössern Maassstabe zu wiederholen; aber die Thatsachen, welche wir mitgetheilt haben, scheinen uns deutlich zu zeigen, dass die Bienen, unter dem Einflusse einer aus reinem Honig bestehenden Nahrung, wirklich Wachs *produciren.*

Die Production des Wachses beruht also auf einer wirklichen animalischen Secretion, und die Ansicht über diesen Gegenstand von den älteren Naturforschern, so wie die einiger neuerer Chemiker, unter deren Zahl auch Einer von uns sich rechnen zu müssen geglaubt hat, muss verworfen werden. Die schöne Beobachtung von Huber, über die Umwandlung des Zuckers in Wachs, findet sich im Gegentheil bestätigt, und wir schätzen uns glücklich, die ersten gewesen zu sein, welche die Zweifel völlig verschwinden lassen, die uns hindern, die Resultate dieses ge-

wandten Beobachters, so wie die Folgerungen, welche sich daraus ableiten lassen, anzuerkennen. In dem Augenblicke, in welchem die Chemie mehr und mehr in das Gebiet der Physiologie eindringt, müssen alle Meinungen der Untersuchung mittelst der Wage unterworfen werden, welche die Wahrheit von dem Irrthume scheiden und uns erkennen lassen wird, in welchen Fällen ein einfacher Uebergang der Nahrungsstoffe in die Säfte des Körpers stattfindet, und in welchen Fällen diese Substanzen dagegen sich unter dem Einflusse des Organismus modificiren oder ganz umwandeln.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass gewisse fette Substanzen von einer besondern Beschaffenheit, wie zum Beispiel das Cholesterin, analogen Einwirkungen ihre Entstehung verdanken, als diejenigen sind, welche die Bildung des Wachses veranlassen; aber diese Frage kann nur auf dem Wege der Erfahrung und des Versuches entschieden werden.

III.

Ueber das chinesische Wachs.

Von

B. Lewy.

(*Compt. rend. XVII. No.* 18. 30. *Oct.* 1843.)

Da ich eine allgemeine Untersuchung über die verschiedenen Wachssorten unternommen habe, so hat Herr Dumas die Gefälligkeit gehabt, mir die Untersuchung einer Probe des chinesischen Wachses (*Rhus succedaneum*) anzuvertrauen, welche er der Güte des Herrn Stanislas Julien verdankt.

Diese Substanz, welche vegetabilischen Ursprungs ist, hat nicht dasselbe Aussehen wie das Wachs der Bienen; sie ist glänzend weiss, krystallinisch, und gleicht, nach ihren äusseren Eigenschaften, dem Wallrath.

Sie schmilzt bei 82,5° C.

Das Product ihrer Destillation ist weiss; es hat nicht dieselbe Zusammensetzung als die nicht destillirte Substanz.

Sie ist sehr wenig auflöslich in Alkohol und kochendem Aether; aber Steinöl löst dieselbe leicht auf.

Mit einer kochenden Kalilauge behandelt, verwandelt sich dieses Wachs gänzlich in eine auflösliche Seife; eben so verbindet es sich mit Baryt.

Ich habe daraus durch Behandlung mit Bleioxyd kein Glycerin ausziehen können.

Zwei mit diesem Wachs vorgenommene Analysen haben folgende Resultate geliefert:

I. 0,885 Gr. der Substanz gaben 1,047 Gr. Wasser und 2,616 Gr. Kohlensäure;

II. 0,449 Gr. der Substanz gaben 0,546 Gr. Wasser und 1,329 Gr. Kohlensäure. Diess macht in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	80,60	80,71
Wasserstoff	13,13	13,49
Sauerstoff	6,27	5,80.

Wenn man die vorhergehenden Zahlen nach der Formel $C_{72} H_{144} O_4$ berechnet, so erhält man:

C_{72}	= 5400,0	80,59
H_{144}	= 900,0	13,43
O_4	= 400,0	5,97
	6700,0	99,99,

ein Resultat, welches sehr gut mit den Analysen übereinstimmt.

Wenn man das chinesische Wachs mit kaustischem Kalke behandelt, indem man es im Metallbade erhitzt, so entwickelt sich reines Wasserstoffgas und es bildet sich eine Säure, welche mit dem Alkali verbunden zurückbleibt; nach der Isolirung und hinreichenden Reinigung erhält man eine weisse und sehr schön krystallisirte Säure. Die Säure schmilzt bei 80° C.; bei der Analyse derselben gab sie mir die folgenden Resultate:

I. 0,376 Gr. der Substanz gaben 0,440 Gr. Wasser und 1,077 Gr. Kohlensäure;

II. 0,346 Gr. der Substanz gaben 0,412 Gr. Wasser und 0,996 Gr. Kohlensäure; welches in 100 Theilen macht:

	I.	II.
Kohlenstoff	78,11	78,49
Wasserstoff	12,99	13,21
Sauerstoff	8,90	8,30.

Diese Zahlen entsprechen sehr gut der Formel

$$C_{72}\ H_{144}\ O_6;$$

man hat nämlich:

C_{72}	= 5400,0	78,26
H_{141}	= 900,0	13,04
O_6	= 600,0	8,69
	6900,0	99,99.

Bei der Behandlung des chinesischen Wachses mit Salpetersäure scheinen sich dieselben Producte zu bilden als die sind, welche man erhält, wenn man diese Säure auf das Bienenwachs einwirken lässt; unter anderen Producten bildet sich eine flüchtige Säure, welche die Hauptcharaktere der Buttersäure besitzt.

IV.

Ueber die Vegetation, vom chemischen Gesichtspuncte betrachtet.

Von

F. C. Calvert und ***E. Fernand.***

(*Compt. rend. XVII. No.* 18. 30. *Oct.* 1843; Auszug von d. Vff.)

Wir haben uns vorgenommen, durch die chemische Analyse die Veränderungen zu untersuchen, welche die Zusammensetzung der in den Pflanzen selbst enthaltenen Luft erleidet, sowohl nach den Organen, als auch nach den Umständen, welchen die hauptsächlichsten Erscheinungen der Vegetation ausgesetzt sind.

I. Unsere Versuche, welche die Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen unter dem Einflusse des Sonnenlichtes betreffen, haben wir unter den günstigsten Bedingungen angestellt, indem, während wir die in gewissen Theilen der Pflanzen ent-

haltene Luft untersuchten, die Pflanze selbst lebend in der Erde blieb *).

II. Ferner unternahmen wir die chemische Untersuchung der in den Schoten von *Colutea arborescens* enthaltenen Luft.

Diese Schoten, welche uns bei unseren Untersuchungen als Typus für die Früchte dienten, da sie von der äussern Luft nur in sehr beschränktem Maasse durchdringbar sind, wovon wir uns vorher überzeugten, haben uns gestattet, den Modificationen zu folgen, welche die Kohlensäure, die sie enthalten, je nach den Umständen erleidet, in der Dunkelheit, beim Tages- oder beim Sonnenlichte, nach den verschiedenen Stunden des Tages und zufolge der verschiedenen Perioden der Entwickelung, deren wir hauptsächlich drei angenommen haben: *junge Schoten*, *intermediäre Schoten* und *alte Schoten*. Diese Früchte wurden unmittelbar nach ihrer Einsammlung unter Quecksilber in zu diesem Zwecke eingerichteten Glocken geöffnet und die Feuchtigkeit des erhaltenen Gases von der Kohlensäure mit Hülfe von Schwefelsäure mittelst des kleinen, in unserer Abhandlung beschriebenen Apparates entfernt. Nach dieser ersten Operation wurde das getrocknete Gas in graduirte Glocken gebracht, in welchen das kaustische Kali nach 24 Stunden die Absorption der Kohlensäure anzeigte.

Wir haben ferner, um die Menge des Sauerstoffes zu erfahren, uns des Eudiometers mit Wasserstoffgas bedient, wobei wir alle Vorsichtsmaassregeln anwandten, welche diese Methode der Analyse erfordert. In allen Fällen, sei es bei der Bestimmung der Kohlensäure, sei es bei der Messung des Sauerstoffes, haben wir immer die in der Berechnung zufolge der Variationen der Temperatur und des Druckes nothwendigen Correctionen vorgenommen.

Wir begnügen uns hier, die vergleichende Tabelle zu geben, der mittleren Mengen der in den Schoten von *Colutea arborescens*, je nach dem Zustande des Himmels und der Zeit unserer Versuche, enthaltenen Kohlensäure und Sauerstoffes.

---

*) Wir haben auf diese Art alle die Phasen bei der Assimilation des Kohlenstoffes verfolgen können, dadurch, dass wir die Wirkung der Pflanze auf eingeschlossene Luft untersuchten, eine Bestimmung, die uns vernünftiger und zweckmässiger zu sein scheint als die Analyse der umgebenden Luft.

Intermediäre Schoten.

Stunde des Versuches.	Zustand des Himmels.	Sauerstoff in 100 dem Volumen nach.	Kohlensäure in 100 dem Volumen nach.	Kohlensäure u. Sauerstoff zusammen.
11	Nacht	20,496	2,746	23,242
7	Morgen, bedeckt	20,673	2,618	23,291
12	Mittag, bedeckt	20,908	2,429	23,337
4	Nachmittag, bedeckt	20,901	2,432	23,383
7	Morgen, Sonne	21,086	1,903	22,989
12	Mittag, Sonne	21,293	1,419	22,712
4	Nachmittag, Sonne	21,176	1,438	22,614
			Mittel	23,081.

Junge Schoten.

11	Nacht	20,583	2,639	23,222
7	Morgen, bedeckt	20,626	2,605	23,231
12	Mittag, bedeckt	20,766	2,446	23,012
4	Nachmittag, bedeckt	20,743	2,475	23,218
7	Morgen, Sonne	20,844	1,934	22,778
12	Mittag, Sonne	21,032	1,762	22,794
4	Nachmittag, Sonne	21,246	2,0983	23,339
			Mittel	23,085.

Alte Schoten.

11	Nacht	19,297	2,942	22,239
7	Morgen, bedeckt	20,166	2,609	22,775
12	Mittag, bedeckt	20,626	2,461	23,087
4	Nachmittag, bedeckt	20,595	2,475	23,070
7	Morgen, Sonne	21,139	2,316	23,455
12	Mittag, Sonne	21,246	2,106	23,342
4	Nachmittag, Sonne	20,676	2,107	22,783
			Mittel	22,965.

Betrachtungen über diese Tabelle.

1) Diese numerischen Resultate zeigen, dass die Luft der Schoten weit reicher an Kohlensäure ist als die atmosphärische Luft.

2) Sie zeigen auf eine schlagende Weise, dass die Menge der Kohlensäure bei Nacht beträchtlicher ist als am Tage; und wenn man die beiden äussersten Beispiele nimmt, dasjenige um 11 Uhr Nachts (2,746) und dasjenige in dem Augenblicke, in welchem das Licht das Maximum seiner Intensität zeigt (1,419), so sieht man, dass das Verhältniss in dem einen Falle zweimal grösser ist als in dem andern.

3) Diese Tabelle, wenn man von den in der Nacht angestellten Versuchen ausgeht, gestattet ferner, die progressive Abnahme der Kohlensäure bis zu dem Puncte zu verfolgen, wo dieselbe aufzuhören scheint. Man sieht also, dass die zersetzende Kraft des Lichtes sich mit dessen Intensität und der Dauer seiner Wirkung vermehrt, sei es nun, dass man die verschiedenen Stunden eines und desselben schönen oder unfreundlichen Tages mit einander vergleicht, oder dass man die bei einem ganz bedeckten Himmel und die bei starkem Sonnenscheine erhaltenen Resultate betrachtet.

4) Man bemerkt ferner, dass hinsichtlich des Alters der Schoten die Reduction der Kohlensäure mit der Kraft der Vegetation in Verhältniss steht.

5) Als Beweis für die sehr geringe Durchdringbarkeit der Fruchthülsen des Blasenbaumes sieht man in der Columne des Sauerstoffes, dass die Verhältnisse dieses Gases sich in der Frucht in dem Maasse vermehren, als die Kohlensäure sich in derselben zersetzt; die Beziehungen, welche zwischen dem Verschwinden der Kohlensäure und der Vermehrung des Sauerstoffes bestehen, sind genau von der Art, dass dieser hinzugekommene Sauerstoff betrachtet werden kann als herrührend von der Säure, welche, indem sie sich zersetzt, ihren Kohlenstoff an die Pflanze abgiebt.

6) Wir bemerken ferner 1) dass, wenn man den Sauerstoff zur Kohlensäure hinzuaddirt, man als Mittelzahl 23 erhält; 2) dass die Kohlensäure immer Stickstoff und zuweilen ein wenig Sauerstoff austreibt; aber das Letztere ist nur der Fall, wenn die Quantität der Kohlensäure gross ist, wie sie das erste Beispiel einer jeden Reihe angiebt.

Die Versuche von Sennebier, de Saussure und diejenigen von Dumas, Boussingault, Liebig haben die Fixation des Kohlenstoffes durch die Pflanzen bewiesen; aber man wird uns vielleicht Dank wissen, durch diese Resultate die Art und Weise der Wirkung kennen gelehrt zu haben, welche das Licht auf die Reduction ausübt, welche mit der Morgendämmerung anfängt und während des Tages beim gewöhnlichen Tageslichte fortgesetzt wird; dieses Resultat stimmt nicht mit dem überein, was man hinsichtlich der Fixation des Kohlenstof-

fes annahm, da man glaubte, dass diese allein in dem Falle stattfinde, wenn die Pflanze von den Strahlen der Sonne direct getroffen würde.

III. Die dritte Abtheilung unserer Abhandlung umfasst die chemische Untersuchung der Luft in den Räumen einer gewissen Anzahl von hohlen Stengeln, aus denen wir unmittelbar bei ihrer Einsammlung die Gase unter mit Quecksilber angefüllten Glocken haben aufsteigen lassen. Bei den bei dieser Arbeit nothwendigen Manipulationen sind mit Sorgfalt alle die Umstände vermieden worden, welche eine Mischung der Luft in den Stengeln mit der äussern Luft verursachen könnten.

Die Gase, welche erhalten und wie diejenigen aus den Schoten durch Schwefelsäure getrocknet wurden, haben uns bei der Behandlung mit kaustischem Kali und auf eudiometrischem Wege untersucht, folgende Resultate gegeben:

Tabelle über die Quantitäten der Kohlensäure, dem Volumen nach.

Namen der Pflanzen.	Versuche bei Nacht. Kohlensäure.	Versuche bei Tage. Kohlensäure.	Vermehrung der Kohlensäure bei Nacht.
Heracleum spondylium	. . . .	1,408	. . . .
Angelica archangelica	2,581	1,766	0,815
Ricinus communis . .	3,078	2,721	0,347
Dahlia variabilis . . .	3,133	2,881	0,252
Arundo Donax . . .	4,619	4,407	0,212
Leycesteria formosa . .	2,879	2,267	0,612
Sonchus vulgaris . .	. . . .	2,326	. . . .

Tabelle über die Menge des Sauerstoffes, dem Volumen nach.

Namen der Pflanzen.	Versuche bei Nacht. Sauerstoff.	Versuche bei Tage. Sauerstoff.	Zunahme an Sauerstoff bei Nacht.
Heracleum spondylium	. . . . .	19,653	. . . .
Angelica archangelica	20,364	19,784	0,580
Ricinus communis . .	18,656	16,876	1,780
Dahlia variabilis . .	18,823	18,119	0,704
Arundo Donax . . .	18,691	18,193	0,498
Leycesteria formosa . .	19,137	18,703	0,434
Sonchus vulgaris . .	19,774	17,971	1,803

1) Es folgt aus diesen Tabellen, dass die in den Stengeln enthaltene Luft eine eigenthümliche, von derjenigen der atmosphärischen Luft sehr verschiedene Zusammensetzung hat, da sie, abgesehen vom Sauerstoff, die grosse Menge Kohlensäure enthält, welche Menge sich mit der Kraft der Vegetation vermehrt.

2) Es folgt ferner aus dem Angeführten, dass die Menge der Kohlensäure grösser bei Nacht als bei Tage ist, aber dass die Differenz nicht so bedeutend ist, als es mit den Hülsenfrüchten der Fall war. Diese zweite Thatsache lässt sich, nach unserer Meinung, durch den Umstand erklären, dass nämlich der ganze Stengel des *caudex descendens*, *ascendens* und die Wurzeln an der Absorption Theil haben, während Verminderung der Kohlensäure nur in dem Theile des *caudex ascendens* stattfindet, dessen Oberfläche der zersetzenden Einwirkung des Lichtes ausgesetzt ist.

3) Wir können noch bemerken, dass in den Stengeln der Sauerstoff sich des Nachts zugleich mit der Kohlensäure vermehrt, wovon wir das Gegentheil bei den Schoten, welche wir untersuchten, gesehen haben.

IV. Der wichtige Einfluss des Ammoniaks in der Vegetation ist in der letzten Zeit durch die gelehrten Untersuchungen der Herren Dumas, Boussingault, Liebig ausser Zweifel gesetzt worden; da aber eine Stelle des „*l'Essai de Statique chimique des êtres organisés*“ von Dumas bei uns einigen Zweifel über diesen Gegenstand übrig liess, so haben wir geglaubt, dass es für die Wissenschaft von Interesse sein würde, wenn wir untersuchten, ob das Ammoniak der Luft die Gegenwart des in den Pflanzen gebundenen Stickstoffes bewirke, und wir glauben diese Thatsache auf eine deutliche Weise nachgewiesen zu haben, indem wir das Ammoniak im gasförmigen Zustande in der Luft entdeckten, welche die Pflanzen einschliessen.

Bestimmung des Ammoniaks im Zustande von Platinsalmiak.

Menge des angewandten Gases.	Namen der Pflanzen.	Zeit der Versuche.	Doppelsalz.
550 Cb.C.	*Leycesteria formosa* . . .	Nacht	0,0080
360	id. id.	Tag	0,0150
330	*Arundo Donax*	Nacht	0,0060
370	id. id.	Tag	0,0085
1170	*Ricinus communis*	Nacht	0,0100
1160	id. id.	Tag	0,0120
940	*Phytolacca decandra*, mit Früchten . .	Nacht	0,0070
1140	id. id.	Tag	0,0155
940	*Phytolacca decand.*, mit u. ohne Blüthen	Tag	0,0250
1650	*Intermediäre Schoten* . . .	Nacht	0,0970
473	id. id.	Tag	0,0050
			0,1890.

V.

Ueber die Zersetzung des Kohlensäuregases und der kohlensauren Alkalien durch das Sonnenlicht.

Von

John W. Draper.

(*The Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag., September* 1843. *p.* 161.)

Es ist schon seit vielen Jahren bekannt, dass die grünen Theile der Pflanzen unter dem Einflusse des Sonnenlichtes das Vermögen besitzen, Kohlensäure zu zersetzen und ihren Sauerstoff frei zu machen. Es ist merkwürdig, dass diess, was eine Fundamentalthatsache in der Pflanzenphysiologie ist, noch nicht genau untersucht worden ist. Die in den Büchern darüber vorkommenden Angaben sind oft durchaus nicht richtig. Es wird zuweilen gesagt, dass sich reines Sauerstoffgas entwickelt, dass die Zersetzung durch die sogenannten chemischen Strahlen bewirkt wird. Diese und eine Menge von anderen dergleichen Irrthümern sind im Umlaufe. So weit sich meine Lectüre erstreckt, hat noch Niemand eine Erklärung der Erscheinung vermittelst des Prisma's versucht, welches doch der einzige Weg ist, auf dem dieselbe richtig erörtert werden kann.

In einer Abhandlung von Daubeny, die in *The philosophical Transactions* vom Jahre 1836 steht, werden zwei Thatsachen, welche ich in dieser Abhandlung bestätigen will, völlig begründet. Diese sind: 1) das beständige Vorkommen von Stickstoffgas mit dem Sauerstoffe, welche Beobachtung ursprünglich von Saussure oder irgend einem frühern Schriftsteller herrührt; und 2) dass die Zersetzung von dem Sonnenlichte herrührt. Dieses letztere Resultat, welches durch Anwendung gefärbter Gläser oder absorbirender Media erhalten wurde, ist noch nicht allgemein angenommen. Immer wird noch ein Zweifel an Resultaten haften, welche auf diese Weise erhalten wurden, und nichts als eine Zerlegung durch das Prisma kann befriedigend sein. In seit dieser Zeit erschienenen Büchern von Ruf sind andere Erklärungen von den Erscheinungen gegeben worden. (Johnston's *Agr. Chem.*, *Lect.* 5. §. 7; Graham's *Chem. p.* 1013.)

Der Versuch der Zersetzung der Kohlensäure durch Blätter erhält bei seiner Verbindung mit der neuern organischen Chemie und der Physiologie ein ausserordentliches Interesse. Keinem andern einzelnen Versuche kann dieselbe Wichtigkeit beigelegt werden. Wenn wir uns erinnern, dass diese Zersetzung der Ausgangspunct von der todten Materie zur Organisation ist, dass die Reihe von organischen Atomen, indem sie mit dieser Einwirkung des Blattes beginnt, mit zunehmender Complicirung vorwärts geht, und dass Blut, Fleisch und Gehirnsubstanz ihr Endglied ausmachen, so ist es klar, dass richtigen Ansichten von dieser beginnenden Umwandlung ungewöhnliche Wichtigkeit beigelegt werden muss. Die Sonnenstrahlen sind die Ursache aller Organisation.

Es giebt nur einen Weg, auf dem die Frage endlich gelöst werden kann, und dieser ist, dass man den Versuch in dem prismatischen Spectrum selbst vornimmt. Wenn wir die Schwäche der Wirkung, welche bei der Zerstreuung des auffallenden Strahles durch die Einwirkung des Prisma's stattfindet, und den grossen Lichtverlust, welcher durch Reflection von seiner Oberfläche entsteht, betrachten, so könnte es ein schwieriges Unternehmen scheinen, eine Entscheidung auf diesem Wege herbeizuführen. Ermuthigt jedoch durch die Reinheit des Himmels in Amerika, stellte ich den Versuch an, und er ist mir vollständig gelungen.

Ehe ich auf die Versuche eingehe, welche ich mitzutheilen habe, kann ich nicht umhin, die Aufmerksamkeit der Chemiker nachdrücklich auf den wahren Charakter der Emanationen hinzulenken, welche hier *tithonische* Strahlen genannt werden. Es ist nicht genug, dass wir durch das Spectrum hindurch die Existenz dunkler Strahlen annehmen, welche das Vermögen besitzen, chemische Veränderungen hervorzubringen; es ist nicht genug, dass wir sie chemische Strahlen nennen. Es giebt ihnen zugehörige Unterscheidungscharaktere, nach denen sie in ihrer Art specifisch sind, und durch diese ihnen inwohnenden Eigenschaften unterscheiden sie sich gänzlich von denen des Lichtes und der Wärme. Ihr Anspruch auf den Rang eines besonderen unwägbaren Agens ist eben so gerecht wie der des Lichtes und der Wärme. Von der Wärme unterscheiden sie sich durch ihren Mangel an Fähigkeit zu metallischer Leitung, so wie durch ihren Mangel an Vermögen, die Körper auszudehnen. Vom Licht unterscheiden sie sich dadurch, dass sie keinen Eindruck auf das Gesichtsorgan machen. Nach den anerkannten Regeln der Chemie sollten sie als ein viertes unwägbares Agens angenommen werden.

Es reicht, wie bereits erwähnt worden ist, nicht hin, sie chemische Strahlen zu nennen. Der Ausdruck deutet an, dass der ihnen zukommende unterscheidende Charakter das Vermögen ist, die Zusammensetzung der Körper zu verändern. Bringen aber die Wärmestrahlen nicht gleiche Veränderungen in einem ausgezeichneten Grade hervor? Wird nicht die Hälfte der Zersetzungen in der Chemie durch die Einwirkung des Wärmestoffes hervorgebracht? Hinsichtlich des *Lichtes* sind bereits viele Beispiele bekannt, worin es Zersetzungen und Verbindungen bewirkt, wie jetzt gezeigt werden wird, dass es das Agens ist, welches die Zersetzung der Kohlensäure bewirkt. Das Vermögen, gleiche Wirkung hervorzubringen, ist nicht der unterscheidende Charakter der tithonischen Strahlen, auch kann der Ausdruck *chemisch* eben so wenig auf sie noch angewandt werden, als auf ihre beiden als unterschieden anerkannten Begleiter. *Wofern daher die Chemiker sich mit der Annahme nicht begnügen, dass eine Gattung von Wärme existiren kann, die das Vermögen, Körper auszudehnen, nicht besitzt, nicht die Empfindung von Wärme erregt, nicht durch Leitung fortge-*

pflanzt kann werden; oder wofern sie nicht annehmen, das Licht könne in einem solchen modificirten Zustande existiren, dass es in unsern Augen die Empfindung von Dunkelheit erregt, so müssen sie annehmen, dass diese tithonischen Strahlen ein viertes unwägbares Agens ausmachen. Der Name, den sie dafür annehmen, ist von keiner Wichtigkeit. Der Name, welcher am wenigsten von einer Hypothese in sich begreift, ist der beste. Es ist nicht der Zweck dieser Abhandlung, blos zu zeigen, dass eine Classe von unsichtbaren Strahlen in dem Spectrum existirt. Das ist schon lange bekannt. Sondern meine Absicht ist, das richtige Verhältniss dieser Strahlen zu andern Körpern und andern Kräften in der Welt anzudeuten, für sie den Namen eines besondern vierten unwägbaren Agens in Anspruch zu nehmen und ihnen diesen Anspruch dadurch zu sichern, dass ich ihnen einen Namen gebe.

Wenn die Blätter der Pflanzen in Wasser gebracht werden, aus dem durch Sieden alle Luft ausgetrieben worden ist, und man dieselben den Sonnenstrahlen aussetzt, so entwickelt sich durchaus kein Gas aus ihnen. Werden sie in gewöhnliches Quell- oder Brunnenwasser gebracht, so bilden sich schnell Blasen, die, wenn sie gesammelt und analysirt werden, sich als ein Gemenge von Sauerstoffgas und Stickstoffgas erweisen. Aus einer gegebenen Menge von Wasser entwickelt sich eine bestimmte Menge von Luft. Werden sie in Wasser ausgesetzt, welches gekocht und dann mit Kohlensäure geschwängert wurde, so geht die Zersetzung schnell vor sich und es entwickeln sich grosse Mengen von Gas.

Der aus diesen Thatsachen hervorgehende einleuchtende Schluss ist, dass der ganze gesammelte Sauerstoff von der directen Zersetzung der Kohlensäure herrührt. Ich werde jetzt untersuchen, ob dieser Schluss richtig ist.

Nachdem ich durch langes Sieden und nach darauf erfolgter Abkühlung Wasser frei von darin aufgelöster Luft erhalten hatte, sättigte ich es mit Kohlensäuregas. Ich verschaffte mir einige Grasblätter, deren Oberflächen dadurch von daran hängenden Luftblasen oder Lufthäutchen befreit worden waren, dass sie drei oder vier Tage unter mit Kohlensäure geschwängertem Wasser gelassen wurden. Sieben Glasröhren, von denen jede einen halben Zoll im Durchmesser und sechs Zoll Länge hatte, wurden

mit kohlensaurem Wasser gefüllt, und in den obern Theil einer jeden wurde dieselbe Anzahl von Grashalmen gebracht, indem ich dafür Sorge trug, alle zugleich möglichst nahe zu haben. Die Röhren wurden neben einander in eine kleine porcellanene pneumatische Wanne gestellt. Es ist besonders noch zu bemerken, dass die Halme ein reines grünes Aussehen hatten, wie man es im Wasser sieht. Kein glänzendes Lufthäutchen, wie es immer auf frisch gesammelten Blättern sich zeigt, noch Luftblasen befanden sich darauf. Mit grosser Sorgfalt wurde dieser völlig luftfreie Zustand beim Beginn der Versuche erhalten.

Die kleine Wanne wurde jetzt so gestellt, dass das Sonnenspectrum, durch einen Heliostat bewegungslos erhalten, durch ein Flintglasprisma in horizontaler Richtung zerstreut auf die Röhren fiel. Wenn die Wanne dem Prisma näher gebracht oder weiter von demselben entfernt wurde, so konnte man bewirken, dass die verschiedenen gefärbten Räume nach Belieben auf die umgekehrten Röhren fielen. Der Lichtstrahl hatte ungefähr drei Viertel Zoll im Durchmesser. Einige Minuten nach dem Anfange des Versuches begannen die Röhren, auf welche das orangene, gelbe und grüne Licht fiel, kleine Gasblasen auszugeben, und in anderthalb Stunden war eine Menge gesammelt, welche zu genauem Messen hinreichte.

Nachdem das auf diese Weise in jeder Röhre gesammelte Gas in ein anderes Gefäss gebracht und seine Menge bestimmt worden war, wurde die kleine Wanne mit allen ihren Röhren ungehindert dem freien Sonnenscheine ausgesetzt. Alle Röhren begannen jetzt lebhaft Gas zu entwickeln, welches nach dem Sammeln und Messen dazu diente, die Fähigkeit jeder Röhre, den Process fortzusetzen, zu zeigen. Bewiesen die Blätter in einer Röhre weniger lebhafte Thätigkeit, oder boten sie eine kleinere Oberfläche als die andern dar, so war die in dieser Röhre enthaltene Menge von entwickeltem Gase verhältnissmässig geringer. Wie man sich leicht denken kann, konnte ich die Röhren niemals in einer solchen Ordnung aufstellen, dass bei ihnen die Wirkung *ganz* gleich war, aber nach einer geringen Uebung brachte ich sie der Gleichheit ziemlich nahe. Und in keinem Falle hörte dieser Probeprocess des Vermögens jeder Röhre, Gas zu entwickeln, auf, nachdem der Versuch in dem Spectrum vorüber war.

Tabelle über die Zersetzung der Kohlensäure durch Licht von verschiedenen Farben.

Erster Versuch.		Zweiter Versuch.	
Name des Strahles.	Gasvolumen.	Name des Strahles.	Gasvolumen.
Aeusserstes Roth . .	0,33	Aeusserst. Roth u. Roth	0,00
Roth und Orange . .	20,00	Roth und Orange . .	24,75
Gelb und Grün . . .	36,00	Gelb und Grün . . .	43,75
Grün und Blau . . .	0,10	Grün und Blau . . .	4,10
Blau	0,00	Blau	1,00
Indigblau	0,00	Indigblau	0,00
Violett	0,00	Violett	0,00

Hieraus erhellt, dass die Strahlen, welche die Zersetzung des Kohlensäuregases bewirken, dieselbe Stelle in dem Spectrum haben wie der orangene, der gelbe und der grüne Strahl, indem der äusserste rothe, der blaue, der indigblaue und der violette keine merkliche Wirkung äussern. Da diess der Fall ist, so sollten wir erwarten, dass, wenn man einen Strahl durch absorbirende Medien von der Beschaffenheit leitet, dass der äusserste rothe, der blaue, der indigblaue und der violette absorbirt werden, diese Zersetzung dessenungeachtet erfolgen sollte. Eine Lösung von doppelt-chromsaurem Kali erfüllt beinahe diese Bedingungen, und sie absorbirt nicht allein die in Rede stehenden Lichtstrahlen, sondern auch alle tithonischen Strahlen, ausgenommen eine Spur derer, welche dem brechbareren gelben und dem weniger brechbaren grünen Strahle entsprechen.

Ein merkwürdiger Beweis von der Richtigkeit der vorhergehenden prismatischen Analyse ergiebt sich, wenn man Blätter auf kohlensaures Wasser im Lichte einwirken lässt, welches durch eine Auflösung von doppelt-chromsaurem Kali gegangen ist. Nachdem ich aus einem hölzernen Kasten von ungefähr einem Cubikfuss Rauminhalt den Boden herausgenommen hatte, brachte ich eine aus Glasplatten gemachte Wanne in denselben. Der Kasten wurde auf die eine Seite gestellt, sein Deckel diente als Thüre. Als die Wanne mit einer Auflösung von doppelt-chromsaurem Kali gefüllt worden war, drangen die Sonnenstrahlen durch dieselbe, und es konnten im Innern des Kastens gehörig aufgestellte Blätter und kohlensaures Wasser den Strahlen ausgesetzt werden, welche der Absorption entgangen waren. Die

Dicke der flüssigen Schicht betrug etwa einen halben Zoll. Ich hatte mehrere solche Kasten gemacht, so dass ich die gleichzeitige Wirkung des Lichtes vergleichen konnte, welches durch verschiedene Medien absorbirt worden war. Sie machten gleichsam eine Reihe von kleinen Cabinetten aus, in denen Körper dem farbigen Lichte, nämlich dem blauen, gelben, rothen u. s. w., ausgesetzt werden konnten.

Allemal wenn ein Versuch in diesen Cabinetten begonnen wurde, nahm ich gleichzeitig einen andern in dem ungehinderten Sonnenlichte vor. Es braucht nicht wiederholt zu werden, dass bei allen diesen Versuchen dafür Sorge getragen wurde, die verschiedenen Apparate zur Zersetzung in so gleiche Umstände wie möglich zu versetzen.

Als ich die Menge des in dem nicht absorbirten und in dem Lichte, welches von dem doppelt-chromsauren Kali absorbirt worden war, entwickelten Gases zusammen verglich, so hatte bei drei unter fünf Versuchen das unter den letztern Umständen gesammelte Gas ein grösseres Volumen als das, welches unter den ersteren Umständen gesammelt worden war. Diess rührte wahrscheinlich von einer etwas höheren Temperatur her, die in dem Kasten eingetreten war.

Wenn man das unter dem doppelt-chromsauren Kali und das unter dem Lakmuswasser gesammelte Gasvolumen mit einander vergleicht, so war das letztere der Hälfte des ersteren nicht gleich.

Ich verglich das im ungehinderten Lichte, das unter doppeltchromsaurem Kali und das unter schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak entwickelte Gas. Die Resultate waren folgende:

Ungehindertes Licht	4,75
Doppelt-chromsaures Kali	4,25
Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak	0,75.

Wenn man die vermittelst absorbirender Medien angestellten Versuche mit denen vergleicht, welche mit dem Prisma angestellt wurden, so werden wir dadurch in Stand gesetzt, zu einem bestimmten Schlusse hinsichtlich des Charakters der Strahlen zu kommen, welche diese Zersetzung bewirken.

Der wahre Zweck prismatischer Analyse ist, die Brechbarkeit der Strahlen zu bestimmen, welche gegebene Reactionen hervor-

bringen. In sofern aber Wärmestrahlen, Lichtstrahlen und tithonische Strahlen sich im Spectrum vorfinden, so zeigt das Prisma in vielen Fällen nicht an, welchem dieser unwägbaren Agentien die Erscheinungen beizumessen sind. Der vorliegende Fall liefert ein schlagendes Beispiel. Obgleich die Zersetzung der Kohlensäure auf das Kräftigste durch Strahlen bewirkt wird, deren Brechungsindex dem gelben Strahle entspricht, so ist doch diese Gegend des Spectrums weit davon entfernt, keine Wärme und tithonische Eigenschaft zu besitzen.

Betrachtet man jedoch die prismatische und die absorbirende Analyse zusammen, so ergeben sich folgende Thatsachen: 1) Die Stelle, wo die höchste Einwirkung im Spectrum stattfindet, entspricht dem höchsten Grade der Erleuchtung; 2) an der Stelle der grössten Wärme (welche in dem hierbei gebrauchten Prisma jenseit des rothen Strahles ist) findet durchaus keine Zersetzung statt. Diess scheint daher den Einfluss der Wärme auszuschliessen. 3) Da der Punct der höchsten Wirkung der tithonischen Strahlen, welche der Absorption durch das doppelt-chromsaure Kali entgehen, nach dem grünen Strahle zu liegt, so stimmt er nicht mit der Stelle der stärksten Zersetzung, welche der gelbe Strahl ist, überein. Diess scheint die tithonischen Strahlen auszuschliessen. 4) Da die Zersetzung fast eben so kräftig unter dem doppeltchromsauren Kali wie in den ungehinderten Sonnenstrahlen stattfindet und dieses Salz Alles, ausgenommen eine blosse Spur von den tithonischen Strahlen, absorbirt, so müsste, wenn die Wirkung von ihnen herrührte, dieselbe in einem Grade verzögert werden, welcher ihrem Verluste durch Absorption entspricht, was keineswegs der Fall ist, indem die Verzögerung, welche man beobachtet, vielmehr dem Verluste an Licht scheint beigemessen werden zu können, welche durch die Zurückwerfung von den Flächen der Wanne und der theilweise trüben Beschaffenheit ihrer Gläser und Auflösungen entsteht.

Aus diesen Gründen schliesse ich, dass die Zersetzung der Kohlensäure durch die Blätter der Pflanzen von den Lichtstrahlen bewirkt wird, und dass die Wärmestrahlen und die tithonischen Strahlen keinen Theil an dem Phänomene haben. Daher haben die Lichtstrahlen, wie schon vorher erwähnt wurde, eben so viel Anspruch auf die Benennung chemischer Strahlen wie die, welche bisher diesen Namen führten.

Ich will noch nebenbei bemerken, dass mit dem Resultate der Zersetzung der Kohlensäure ein Grad von Genauigkeit verbunden ist, welcher bei den meisten ähnlichen Versuchen ganz fehlt. Obwohl es ganz und gar keine Schwierigkeit darbietet, bei den Flecken auf Daguerrotypplatten oder auf photographischem Papiere die Stelle der höchsten Wirkung zu erkennen, so kann doch nichts in der Form absoluter Maasse oder Mengen erhalten werden. Wenn indess Gas gesammelt und sein Volumen bestimmt werden kann, wie es bei dem Voltameter und bei den eben beschriebenen Versuchen der Fall ist, so besitzen die Resultate einen Grad von Genauigkeit, welcher uns in Stand setzt, aus ihnen bestimmte Schlüsse zu ziehen.

Wir wollen jetzt zur Bestimmung der Constitution des während der Zersetzung ausgegebenen Gasgemenges übergehen. Es ist nicht reiner Sauerstoff, wie man oft geglaubt und oft widerlegt hat, sondern ein Gemenge von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure. Hauptsächlich muss die Aufmerksamkeit auf das Verhältniss der beiden ersteren gelenkt werden, indem die Menge des letzteren bei verschiedenen Versuchen immer veränderlich ist. Ehe ich dazu schreite, muss ich einige Bemerkungen vorausschicken, deren Resultate, obwohl an Analysen von Gasen gewöhnte Chemiker damit vertraut sind, hier eine Stelle verdienen, denn sie scheinen bei vielen mit der sogenannten Respiration oder vielmehr Verdauung der Pflanzen, welche in botanischen Büchern erwähnt wird, in Verbindung stehenden Versuchen gänzlich übersehen zu werden.

Wird irgend ein Gas über Wasser in der pneumatischen Wanne abgesperrt, so erleidet seine Constitution unablässig eine Veränderung. Ein Theil desselben löst sich mehr oder weniger langsam in dem Wasser auf und erhält dagegen von dem Wasser Gas, das darin immer aufgelöst ist. Wenn zwei Cylinder, die mit verschiedenen Gasen angefüllt sind, neben einander auf dem Gesimse stehen, so stört jedes unablässig die Constitution des andern, und diese Störung hört auch nicht eher auf, als bis der Inhalt beider Cylinder chemisch derselbe ist. Es giebt einige schöne Versuche, welche sich leicht wiederholen lassen und dazu dienen, zu zeigen, wie schnell Gase und Dämpfe auf diese Weise durch Flüssigkeiten durchdringen können. Durch den Kork einer Nösselflasche, welcher nicht genau auf dieselbe zu passen braucht,

bringe man eine Glasröhre, welche einen Fuss lang und an ihrem oberen Ende ausgezogen ist. In die Flasche bringe man einige Tropfen von Ammoniakflüssigkeit. Das weite Ende der Röhre tauche man in eine Seifenauflösung und bringe es dann in das Innere der Flasche, indem man die Röhre vermittelst des Korkes in eine solche Lage bringt, dass, wenn an dem engen Ende Luft hineingeblasen worden ist, die sich am weiten Ende ausbreitende Seifenblase die Mitte der Flasche einnehmen kann. Man lege die Lippen an das enge Ende, erzeuge eine Blase von einem oder mehr Zollen im Durchmesser und ziehe sogleich die Luft wieder behutsam aus dem Innern der Blase zurück in den Mund. Man bemerkt zugleich einen starken Ammoniakgeschmack. Nun ist es aber einleuchtend, dass dieses Ammoniak mit sehr grosser Geschwindigkeit durch die Blase gegangen sein muss.

Ein noch mehr belehrender Versuch kann leicht angestellt werden. Man verschliesse die Mündung einer Dreiunzenflasche mit weitem Halse mit einem Häutchen von Seifenwasser, indem man den befeuchteten Finger über dieselbe bewegt. Man bringe sie unter einen Cylinder mit Stickstoffoxydul. Sogleich wird die horizontale Beschaffenheit des Häutchens gestört. Es schwillt nach oben zu und dehnt sich von selbst durch das Hindurchgehen des Gases durch dasselbe in eine Blase aus. Das Farbenspiel, das mit diesem Versuche verbunden ist, und die ausserordentliche Dünne, welche das Häutchen annimmt, machen diesen Versuch zu einem der schönsten, welche die Chemie darbieten kann. Denn wenn die Blase wegen ihrer Unfähigkeit, Licht zu reflectiren, fast unsichtbar ist und blos in besonderen Lagen gesehen werden kann, so verrichtet sie noch ihre Function des Durchlassens.

Dieses Durchlassen der Gase durch Flüssigkeiten kann dadurch nicht gehindert werden, dass man Oel oder andere dergleichen Flüssigkeiten, wie botanische Schriftsteller zu glauben scheinen, anwendet. Durch gewöhnliches Brennöl, durch Copaivabalsam u. s. w. entweicht das Wasserstoffgas mit Schnelligkeit, und Stickstoffoxydul und Kohlensäure noch schneller. Das Gesetz, nach dem sich diese Erscheinungen richten, ist sehr einfach; das Gas entweicht durch das absperrende Medium mit einer Geschwindigkeit, die seiner Löslichkeit darin proportional ist.

Wenn man diess weiss, so ist es einleuchtend, dass, wenn Kohlensäure zersetzt wird, bei den Versuchen, die ich umständlich

angegeben habe, eine veränderliche Menge dieses Gases mit dem gesammelten Sauerstoffgase gemengt sein muss. Die Menge muss veränderlich sein, denn sie hängt von der Menge der in dem Wasser zurückbleibenden Kohlensäure, von der Geschwindigkeit, mit der der Versuch unternommen wird, und von andern veränderlichen Umständen ab. Ich werde daher, wie ich bereits gesagt habe, diese Kohlensäure, indem ich die Analyse der gesammelten Gase erörtere, ausser Betracht lassen, weil sie zufällig anwesend ist und mit den Erscheinungen in keinem wesentlichen Zusammenhange steht, ausgenommen in einem Falle, wo dunkle Wärme angewandt wird, wie sogleich angegeben werden wird.

Analyse der aus kohlensaurem Wasser durch die Sonne entwickelten Luft.

Versuch.	Name der Pflanze.	Sauerstoff.	Stickstoff.
1	*Pinus taeda*	16,16	8,34
2	desgl.	27,16	13,84
3	desgl.	22,33	22,67
4	*Poa annua*	90,00	10,00
5	desgl.	77,90	22,10

Ich bemerke noch, dass diese Tabelle einige von einer grossen Menge Versuche enthält, von denen alle als Beispiele der Bemerkungen gelten konnten, die ich daraus herzuleiten wünsche. 1) Sie kommen alle in der Hinsicht überein, dass sich der Sauerstoff niemals ohne gleichzeitiges Erscheinen des Stickstoffes entwickelt; 2) dass, wenn gewisse Blätter angewandt werden, wie die der *Pinus taeda*, ein sehr einfaches Verhältniss zwischen dem Sauerstoffvolumen und dem Stickstoffvolumen stattzufinden scheint. Bei dem ersten und zweiten dieser Versuche verhält sich das Sauerstoffvolumen zu dem Stickstoffvolumen wie eins zu zwei, in dem dritten wie 1 zu 1. In gewissen Fällen findet diese anscheinende Einfachheit des Verhältnisses nicht statt, aber wegen seines häufigen Vorkommens bei vielen von mir angestellten Analysen scheint es aufmerksame Beachtung zu erfordern. Ferner ist bei anderen Pflanzen, wie bei den Versuchen 4 und 5, die Sauerstoffmenge verhältnissmässig grösser, und es scheint zwischen ihm und dem Stickstoff sich kein genaues Verhältniss zu ergeben.

Um mich zu überzeugen, ob Zersetzungen, die unter absorbirenden Medien, wie z. B. unter dem doppelt-chromsauren Kali stattfinden, dieselben in der vorigen Tabelle angegebenen Resultate erzeugen, stellte ich mehrere Analysen mit Gas an, welches unter diesen Umständen gesammelt worden war. Die Anwesenheit des absorbirenden Mediums schien nicht den geringsten Einfluss zu äussern, indem sich die allgemeinen Resultate ergaben, als wäre es nicht angewandt worden.

Es ist schon lange ein Gegenstand allgemeiner Beobachtung gewesen, dass das Sonnenlicht die Eigenschaft hat, Feuer in den Häusern auszulöschen. Ich weiss nicht, ob in der That irgend ein Grund zu dieser Meinung vorhanden ist, oder, wenn diess der Fall ist, ob die Erscheinung auf irgend eine Weise mit der Verwandtschaft des Lichtes zum Kohlenstoff und Sauerstoff in Verbindung steht. Nach der Meinung der Menschen muss die Wirkung dem Lichte und nicht der Wärme des Strahles zugeschrieben werden. Um zu bestimmen, ob strahlende Wärme, die nicht von Licht begleitet ist, das Vermögen hat, Zersetzung der Kohlensäure durch die Blätter zu bewirken, stellte ich in den Focus eines grossen messingenen Hohlspiegels ein Gefäss, welches Fichtenblätter in kohlensaurem Wasser enthielt. Der Spiegel wurde vor ein Holzfeuer gestellt, und nach kurzer Zeit fingen die Blätter an, Blasen zu entwickeln. Die Temperatur des Wassers stieg bis auf 140° F., und als eine hinreichende Menge von Gas gesammelt war, so bewies die Untersuchung, dass fast das ganze Gas von Kalk oder Kaliwasser absorbirt war. Hieraus erhellt, dass strahlende Wärme blos die Kohlensäure frei macht und sie nicht zersetzt. Diess bestätigt daher das Resultat der pneumatischen Analyse, dass das Licht und nicht die Wärme die Veränderung herbeiführt.

Zersetzung alkalischer Salze. Da man die Umstände kennt, unter denen das Kohlensäuregas zersetzt wird, so gehe ich jetzt zu der Beschreibung ähnlicher Zersetzungen über, welche bei Salzen vorkommen. Die Chemiker haben sich immer darüber gewundert, dass die mächtige Verwandtschaft, durch welche Kohlenstoff und Sauerstoff zusammengehalten werden, bei gewöhnlicher Temperatur so leicht überwunden wird. Selbst Kalium kann Kohlensäure in der Kälte nicht zersetzen. Es könnte daher vernünftiger Weise erwartet werden, dass die diese Veränderung

bewirkenden starken Kräfte auch andere merkwürdige Zersetzungen erzeugen. In der That ist die Zersetzung der Kohlensäure, wie ich jetzt zeigen werde, blos ein Glied einer sehr zahlreichen Reihe.

Die doppelt-kohlensauren Alkalien erleiden bekanntlich bei geringer Steigerung der Temperatur Zersetzung. Mit Wasser gekocht, geben sie nach und nach ihr zweites Atom von Säure ab und gehen langsam in den Zustand eines neutralen kohlensauren Salzes über. Diese leichte Zersetzbarkeit veranlasste mich, zu untersuchen, ob grüne Blätter unter der Einwirkung des Sonnenlichtes die Befreiung und darauf folgende Reduction der Säure bewirken würden. Bei den folgenden Versuchen ist zu bemerken, dass das Sieden nicht lange genug dauerte, um die Constitution des Salzes in einiger Ausdehnung zu afficiren, und in jedem Falle wurde irgend eine Portion freier Kohlensäure, die sich während des Abkühlens der Flüssigkeit entwickelte, durch die Luftpumpe entfernt. Wenn endlich die Auflösung gebraucht wurde, so enthielt sie keine gasartige Substanz, sondern blos das im Wasser aufgelöste Salz.

Nachdem man destillirtes Wasser gekocht hat, um alles Gas auszutreiben, löse man darin eine geringe Menge von doppeltkohlensaurem Natron auf. Man bringe einige Grasblätter in eine Proberöhre, fülle die Röhre mit der Salzlösung, welche noch einmal gekocht worden ist, um jede Luft, die es von dem sich auflösenden Salze erhalten haben mag, auszutreiben, und stelle die Röhre umgekehrt in eine Auflösung in einem Weinglase, nachdem man zuvor sorgfältig alle anhängenden Luftblasen von den Blättern durch ein Stück Draht oder auf eine andere angemessene Weise entfernt hat. Wenn man den auf diese Weise eingerichteten Apparat im Dunkeln lässt, so erleidet die Auflösung keine Veränderung; bringt man sie aber in den Sonnenschein, so entwickeln sich schnell Gasblasen und während einiger Stunden ist die Röhre halb voll. Dieses Gas beweist durch sein Detoniren mit Wasserstoff seinen reichen Gehalt an Sauerstoff.

Ich machte einige Versuche, um zu entdecken, wie viel Sauerstoff auf diese Weise aus bekannten Mengen von kohlensaurem Natron entwickelt werden könnte, indem ich es für wahrscheinlich hielt, dass nach der Entfernung und Zersetzung des zweiten Atomes von Kohlensäure der Process aufhören

würde. Ich brauche mich nicht in eine nähere Angabe dieser Versuche einzulassen. Als Resultat derselben ergab sich, dass meine Annahme unrichtig war. Der Process ist nicht auf die Entfernung und Zersetzung des zweiten Atomes beschränkt, sondern schreitet vorwärts, indem das erste Atom selbst auf gleiche Weise zersetzt wird. Hieraus würde sich ergeben, dass kohlensaures Natron selbst zersetzt werden sollte, und der Versuch bestätigt den Schluss; denn wenn man sich dieses Salzes statt des doppelt-kohlensauren bedient, so erfolgt die Entwickelung des Sauerstoffgases gerade auf dieselbe Weise.

Da bei diesen Versuchen *festes*, in Wasser aufgelöstes Salz zersetzt wird, so ist es einleuchtend, dass die Function, durch welche die Blätter diess bewerkstelligen, ganz verschieden von der der Respiration ist. Es ist nicht Respiration, sondern eine wahre Verdauung.

Liebig hat gezeigt, dass in dem aufsteigenden Safte Ammoniak existirt. Es ist daher wahrscheinlich, dass er zuletzt keine Veränderung erleidet, ehe er die obere Fläche des Blattes erreicht. Wenn es als kohlensaures Salz darin ist, so wird es da ohne Zweifel zersetzt. Indem der natürliche Versuch vor mir lag, konnte ich erwarten, dass das kohlensaure Ammoniak, wenn man es statt der Natronsalze des letzten Versuches anwendete, wie sie zersetzt werden würde. Man wird demnach finden, dass bei Anwendung des officinellen anderthalb-kohlensauren Ammoniaks Blätter die Zersetzung desselben bewirken. Bei zahlreichen Versuchen gab es mir häufig Gas, welches mehr als 90 p. C. Sauerstoff enthielt.

In allen Fällen, die ich untersuchte, ist das aus den Blättern entwickelte Gas nicht reines Sauerstoffgas, sondern, wie ich bereits erwähnt habe, ein veränderliches Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff. Das Resultat ergiebt sich gleichmässig. Ich habe es in niedrigen Breitegraden, wo die Sonne ausserordentlich glänzend ist, bei verschiedenen Pflanzen beobachtet, und aus Daubeny's Abhandlung erhellt, dass er in England dasselbe Resultat gleichförmig erhalten hat. Die sehr merkwürdigen Eigenschaften, welche gewisse stickstoffhaltige Substanzen bekanntlich zeigen, indem sie, sowie sie verwesen, als Fermente wirken, könnten auf die Vermuthung leiten, dass die Zersetzung der Kohlensäure durch Blätter von der Einwirkung eines stick-

stoffhaltigen Körpers herrührt, dessen Eremakausis durch die Sonnenstrahlen befördert wird.

Es giebt viele Thatsachen, welche beweisen, dass die Zersetzung der Kohlensäure ein untergeordnetes Resultat ist, welche durch die Einwirkung eines stickstoffhaltigen Fermentes in einem Zustande von Eremakausis bewirkt wird, indem das Sonnenlicht in dem ersten Falle auf das Ferment selbst einwirkt. Pflanzen können in einem gewissen Maasse an dunkeln Oertern wachsen, und wenn die Beobachtungen der Botaniker mit Richtigkeit angestellt worden sind, so geschieht es, obwohl die Art von Wachsthum sehr abnorm sein mag, indem das ganze Gewicht des Kohlenstoffes vermehrt wird. Es hat wenig zu bedeuten, dass in diesen Fällen es oft an Holzfaser fehlen mag, denn andere Körper von der Gattung des Stärkemehls erscheinen, und Resultate dieser Art dienen dazu, zu zeigen, dass, obwohl in allen gewöhnlichen Fällen die Vereinigung des Kohlenstoffes mit den Elementen des Wassers eine Wirkung des Lichtes ist, es andere Fälle giebt, in denen entweder durch Fermentwirkung oder andere den Pflanzen inwohnende Kräfte dasselbe Resultat erhalten werden kann.

Boussingault giebt an, dass an der Luft bei 212° F. getrocknete und mit Kupferoxyd verbrannte Grasblätter 1,3 p. C. ihres Gewichtes in trocknem Zustande Stickstoff geben, der natürlich in verbundenem Zustande sich befindet. Ich fand indessen, dass ausserdem eine gewisse Menge von Gas, welches durch die Luftpumpe entfernt werden kann, in dem Gewebe des Blattes eingeschlossen sich befindet. Ich vermuthe, dass diese Luft ursprünglich in den Spiralgefässen eingeschlossen ist. Wenn Blätter in einem umgekehrten Cylinder mit gekochtem Wasser in den luftleeren Raum gebracht werden, so wird dieses Gas frei, zuerst in sehr reichlicher Menge an dem gebrochenen Ende; sowie aber das Auspumpen vorschreitet, schwitzt es aus beiden Flächen des Blattes aus, indem es vielleicht das schwache Gewebe zerreisst, worin es eingeschlossen ist. Bei Blättern, die blos auf der einen Seite Spaltöffnungen haben, tritt es aus diesen Organen nicht vorzugsweise vor andern Theilen heraus, und daraus lässt sich schliessen, dass es in den Räumen zwischen den Zellen im normalen Zustande nicht existirt. In einer gegebenen Gewichtsmenge von Blättern ist seine Menge sehr veränderlich, indem es bei meinen Experimenten von 0,01 bis 0,02 Cubikfuss

auf zehn Gran Grasblätter betrug. Seine Constitution ist, wie sich aus der Analyse ergab, auch veränderlich, aber sehr merkwürdig. Es enthält von 88 bis 94 p. C. an Stickstoff.

Da wir nun wissen, dass in dem Gewebe des Blattes eine gewisse Menge Gas mechanisch eingeschlossen ist, welches sich von der atmosphärischen Luft dadurch unterscheidet, dass es ein grösseres Volumen Stickstoff enthält, welches durch die Luftpumpe entfernt werden kann, so sind wir im Stande zu entscheiden, ob es dieser Stickstoff ist, welcher die Menge Stickstoff darbietet, der in dem von den Blättern ausgehauchten Gase gefunden wird. Folgender Versuch beweist, dass diess nicht der Fall ist.

Ich entfernte durch fortgesetztes Kochen und Auspumpen alle in einer Auflösung von doppelt-kohlensaurem Natron aufgelösten Gase. Ich entfernte auch allen Stickstoff aus einigen Grasblättern, indem ich sie, in Wasser eingetaucht, in den luftleeren Raum brachte. Dieses Wasser hatte ich zuvor gekocht und nachher erkalten lassen. Als ich darauf diese Blätter in die Lösung des doppelt-kohlensauren Salzes und in die Gefässe brachte, in denen der Versuch zuletzt vorgenommen werden sollte, liess ich sie eine Stunde im luftleeren Raume. Diess geschah, um das Häutchen von atmosphärischer Luft zu entfernen, welches sich immer an die Oberfläche von Glasgefässen anhängt und das durch Darbietung von Stickstoff ein falsches Resultat hätte geben können. Die Blätter wurden jetzt in der Salzauflösung den Sonnenstrahlen ausgesetzt, und sogleich begann die Gasentwickelung. Als eine hinreichende Menge gesammelt war, so ergab sich, dass es aus 88 p. C. Sauerstoff und 12 p. C. Stickstoff bestand.

Wiederholungen dieses Versuches beweisen, dass, obgleich der mechanisch in dem Blatte eingeschlossene Stickstoff sich bis zu einem gewissen Grade mit dem entwickelten Sauerstoff mengt, und in der That konnte wegen der Diffusion der Gase in einander es nicht anders sein, dass doch die wahre Quelle in irgend einer stickstoffhaltigen, im Blatte gegenwärtigen Verbindung zu suchen ist, welche auf eine regelmässige Weise Zersetzung erleidet.

Indem wir diese Thatsache vor Augen behalten, dass die Quelle des Stickstoffes, der auf diese Weise mit dem unter dem Einflusse des Lichtes abgegebenen Sauerstoff zusammen gefunden wird, irgend ein in dem Blatte existirender stickstoffhaltiger

Körper ist, so werden folgende Versuche das einfache und schöne Gesetz zeigen, unter dem diese Erscheinung erfolgt.

Saussure hat bereits angegeben, dass, wenn Pflanzen gezwungen werden, in einer Luftart von bekanntem Volumen zu wachsen, welche Kohlensäuregas enthält, das ganze Volumen unverändert bleibt, nachdem die Zersetzung des Gases vollendet ist. Da meine Versuche mit in Wasser eingetauchten Blättern angestellt wurden, so wünschte ich zu erfahren, ob unter diesen erzwungenen Umständen dasselbe Resultat noch gelten würde.

Ich leitete eine gewisse Menge von Wasser, aus der alle Luft ausgetrieben worden und die in einem Cylinder über Quecksilber abgesperrt war, zwanzig Maass von Kohlensäuregas. Durch ein wenig Schütteln nahm das Wasser 15,50 Maass Säure auf. Ich brachte jetzt einige Blätter in den Cylinder, indem ich mit der grössten Sorgfalt zu verhüten suchte, dass zugleich mit denselben keine Luftblasen hineinkommen möchten. Der Cylinder wurde darauf in den Sonnenschein gestellt und die Zersetzung völlig bewirkt. Das bei zwei Versuchen entstehende Gasvolumen war, nachdem ich es hinsichtlich des Wechsels der Temperatur und des Luftdruckes einer Correction unterworfen hatte, 20 oder gerade dasselbe wie das der Kohlensäure.

Wir können daher schliessen, dass das sich entwickelnde Volumen gemischter Gase genau gleich ist dem Volumen der verschwindenden Kohlensäure. Diess leitet uns auf einige sehr merkwürdige Schlüsse.

Wenn die Blätter der Pflanzen unter dem Einflusse des Lichtes Kohlensäure zersetzen, so assimiliren sie allen Kohlenstoff und eine gewisse Menge Sauerstoff verschwindet, zugleich geben sie ein Stickstoffvolumen aus, *gleich dem des consumirten Sauerstoffes.*

Dieses Verschwinden des Sauerstoffes und dieses Erscheinen des Stickstoffes stehen auf diese Weise mit einander in Verbindung. Sie sind äquivalente Phänomene.

Man kann auf folgende Weise zeigen, dass das Ausgeben des Stickstoffes nicht blos ein zufälliges Resultat ist, sondern mit der ganzen physiologischen Wirkung in einer tief begründeten Verbindung steht.

Ich gelange auch durch Versuche von anderer Art zu diesem Schlusse. Wenn der zusammen mit Sauerstoff auftretende Stick-

stoff durch Diffusion von mechanisch in dem Parenchyma des Blattes eingeschlossenem Gas erhalten würde, so ist es klar bei der Art von Operation, die ich angewandt habe, wobei Blätter unter Wasser getaucht werden und ihnen keine Gelegenheit gegeben wird, ihre mechanisch eingeschlossene Luft wieder zu erneuern, wenn sie auf irgend eine Weise entzogen würde, dass die ersten Portionen gemengten Gases, die sich entwickelten, den meisten Stickstoff enthalten, und dass der Procentbetrag immer allmählig abnehmen müsste, in dem Maasse, als er aus der Structur des Blattes entfernt würde. Diess folgt aus den Gesetzen von der Diffusion der Gase. Diess ist aber keinesweges der Fall. Es ist sehr gewöhnlich, dass sich *am Ende des Processes* mehr Stickstoff als im Anfange desselben entwickelt. So waren bei einem der Versuche, die ich anstellte und bei dem sich ergab, dass sich 22,2 Procent Stickstoff in dem ganzen Volumen befanden, die Mengen, welche sich in drei nach einander folgenden Perioden der Untersuchung von dem Anfange bis zum Ende des Versuches ergaben:

1. Zeitraum: 21,8 Procent Stickstoff.
2. „ 18,8 „ „
3. „ 26,0 „ „

Während des Fortschreitens dieser Zersetzung entwickelte sich daher verhältnissmässig gegen das Ende des Versuches mehr Stickstoff als im Anfange desselben.

Ich schliesse daher aus diesem Resultate wieder, dass der von den Blättern ausgegebene Stickstoff von der Zersetzung eines stickstoffhaltigen Körpers herrührt und nicht von der mechanisch in ihren Poren eingeschlossenen Luft.

Folgendes sind die durch die Versuche erhaltenen Resultate:

1) Dass der Stickstoff aus dem Gewebe des Blattes selbst kommt, weil sich mehr als dreimal so viel aus dem doppeltkohlensauren Natron entwickelt, als in dem Gewebe des Blattes eingeschlossen ist, der sich durch die Luftpumpe entfernen lässt.
2) In zwölf Stunden entwickeln Blätter aus dem doppelt-kohlensauren Natron mehr als das Fünffache ihres eigenen Gasvolumens.
3) Die Menge des Stickstoffes in der Zusammensetzung der Blätter ist hinreichend, allen Stickstoff zu liefern, der in

dem entwickelten Gase erhalten worden ist. Aus Boussingault's Analysen erhellt es, dass sie beinahe das Zehnfache der erforderlichen Menge enthalten.

4) Die Zersetzung eines stickstoffhaltigen Bestandtheils des Blattes ist wesentlich nothwendig zu dem Auftreten des Stickstoffes, es giebt keine andere nachweisbare Quelle.

In diesem Stadium der Untersuchung zeigt sich eine merkwürdige Analogie zwischen der Function der Verdauung bei den Thieren und derselben Function bei den Pflanzen. Liebig hat gezeigt, wie durch die Umwandlung des Magens selbst auf die Nahrung eingewirkt und dieselbe in Chymus umgewandelt wird; diess ist eine noch unbekannte Art von Gährung, welche durch die Einwirkung stickstoffhaltiger Körper bewirkt wird. So ist auf gleiche Weise bei den Pflanzen das Verwesen eines stickstoffhaltigen Körpers innig mit der Assimilirung des Kohlenstoffes verbunden, denn der hier erwähnte Process ist, wie ich bereits erwähnt habe, eine wahre Verdauung und nicht ein Athmungsprocess. Und da es Thatsachen giebt, welche zu zeigen scheinen, dass die Primärwirkung des Lichtes nicht auf die Kohlensäure erfolgt, sondern auf das stickstoffhaltige Ferment, indem die Zersetzung des Gases als ein secundäres Resultat erfolgt, *so ist es wahrscheinlich, dass Chlorophyll der Körper ist, welcher in den Pflanzen dem Chylus der Thiere entspricht.* Der Sauerstoff, welcher während der Zersetzung der Kohlensäure verschwindet, verschwindet blos, um die Eremakausis des stickstoffhaltigen Körpers zu bewirken. Und haben nicht das Gummi, das Stärkemehl, die Holzfaser und andere kohlenstoffhaltige Bestandtheile der Pflanzen alle in dem grünen Stadium existirt und haben dasselbe durchgemacht? Es ist die Eigenschaft strahlender Substanz, die Lage der Atome und die Gruppirung der Molecüle zu bestimmen, und zu diesem Zwecke bietet die Sonne, die grosse Schöpferin, die grosse Beleberin, von Zeitalter zu Zeitalter ihre unvergänglichen Strahlen. Dass Analogien wie diese zwischen den organischen Functionen der Pflanzen und Thiere in der That existiren, können wir vernünftiger Weise annehmen. Sie sind dem allgemeinen Plane der Natur angemessen.

VI.

Ueber eine neue Methode, um die zur Aufnahme photographischer Bilder bestimmten Platten zu reinigen.

Von

Daguerre.

(Brief an Arago.)

(*Compt. rend. XVI. No.* 11. 13. *Mars* 1843.)

Seit der Veröffentlichung meiner Methode habe ich mich nicht viel mit derselben beschäftigen können. Die Untersuchungen, denen ich mich hingegeben habe, haben mich an einen ganz neuen Gegenstand gefesselt, und die Versuche, welche sie erfordern, haben nur in sofern Analogie mit den früheren, als auch sie sich auf eine Metallplatte beziehen. Indessen bin ich rücksichtlich des Letztern so sehr überrascht worden durch die ungleichen Resultate, welche diese Versuche im Allgemeinen selbst denjenigen darbieten, welche sich ganz speciell mit diesem Gegenstande beschäftigen, so dass ich mich entschlossen habe, das Mittel aufzusuchen, um diese grosse Unannehmlichkeit zu entfernen. Ich schreibe dieselbe zweien Ursachen zu:

Die erste rührt von der Operation des Polirens der Platten her, welche physikalisch unmöglich zu bewerkstelligen ist, ohne auf der Oberfläche der Platte Spuren von der Flüssigkeit und von den andern Substanzen zu hinterlassen, welche zu dieser Operation dienen; die Wolle allein, wenn man sie auch so rein wie nur irgend möglich anwendet, genügt schon, um eine Fetthaut auf dem Silber zu hinterlassen. Diese erste Ursache stellt schon dem Erfolge des Versuches ein sehr grosses Hinderniss entgegen, weil sie die photogenische Einwirkung verzögert, indem sie das Jod verhindert, in directe Berührung mit dem Silber zu treten.

Die zweite Ursache beruht auf dem Temperaturwechsel der Luft, mit welcher die Platte von den ersten Operationen an bis zu ihrer Behandlung mit Quecksilber in Berührung sich befindet. Es ist bekannt, dass immer, wenn ein kalter Körper von einer wärmeren Luft umgeben ist, Feuchtigkeit sich auf demselben condensirt. Man muss diesem Einflusse die Schwierigkeit zuschreiben, welche sich bei der Operation in einem feuchten

Medium kund giebt, besonders wenn man zu der Behandlung mit Quecksilber gelangt, welche, um passende Dämpfe desselben sich zu verschaffen, eine Hitze von wenigstens 50 Centigraden erfordert.

Dieser Dampf, indem er die Luft erhitzt, erzeugt zuerst auf dem Metall eine feuchte Haut, welche das Bild schwächt. Es ist klar, dass diese feuchte Haut sehr nachtheilig sein muss, weil, wenn man zum Beispiel mehrere Male den Dampf des Athems auf die Platte, indem sie in die schwarze Kammer gebracht wird, fallen lässt, der Quecksilberdampf das Bild nicht mehr erscheinen lassen kann.

Das Wasser, welches sich, *selbst bei der geringsten Temperaturdifferenz*, zwischen der Oberfläche eines Körpers und der umgebenden Luft condensirt, enthält in Auflösung oder in Suspension eine nicht flüchtige Substanz, welche man *atmosphärischen Schlamm* (*limon atmosphérique*) nennen könnte; und wenn das Gleichgewicht der Temperatur zwischen der Luft und der Oberfläche des Körpers sich wiederherstellt, so verflüchtigt sich die Feuchtigkeit, welche auf derselben condensirt war, und setzt den Schlamm ab, welchen sie enthielt, um sich in der Luft wiederum mit einer neuen Quantität dieser unreinen Substanz zu sättigen.

Um diesen Einfluss so viel wie möglich zu schwächen, kann man die Temperatur der Platte höher halten als diejenige der Luft, welche sie bei einer jeden der Operationen umgiebt. Aber es ist nicht möglich, dass diese Hitze 50° erreiche, um mit derjenigen des Quecksilberdampfes in ein Verhältniss zu treten, weil, wenn die Platte diesem Wärmegrade ausgesetzt worden ist, nach der Einwirkung des Lichtes in der dunkeln Kammer das Bild verändert ist.

Ich habe anfangs versucht, die Feuchtigkeit der Luft in dem Quecksilberkasten durch die gewöhnlichen Mittel, wie mittelst Kalk u. s. w., zu absorbiren; aber diese Mittel sind nicht genügend und machen den Process nur verwickelt, ohne ein gutes Resultat zu geben. Ein anderes Mittel, welches vorgeschlagen worden ist, besteht darin, dass man das Quecksilber unter der Luftpumpe verdampft; auf diese Art vermeidet man freilich die Feuchtigkeit auf der Platte, aber man entfernt auch den Luftdruck, welcher zum Gelingen des Versuches unumgänglich nothwendig ist. Auch die so erhaltenen Resultate sind niemals scharf und rein.

Folgendes ist die Methode, bei welcher ich stehen geblieben bin, weil dieselbe sehr einfach ist und den beiden Unannehmlichkeiten entgegentritt, welche ich oben angeführt habe, das heisst, dass sie so viel wie möglich das Silber von allem Fette oder Schlamme befreit und dass sie die durch die Erhöhung der Temperatur in dem Quecksilberkasten erzeugte Feuchtigkeit wiederum neutralisirt. Durch die erste von diesen beiden Einwirkungen vermehrt sie die Schnelligkeit, und durch die zweite macht sie das Licht viel weisser (besonders bei der Anwendung des Chlorgoldes von Fizeau); diese beiden Effecte sind immer constant. Die Schnelligkeit, welche diese Methode bewirkt, verhält sich zu der bisher erhaltenen wie 3 zu 8; diess Verhältniss ist scharf und genau.

Diese Methode besteht darin, dass man die Platte, nachdem sie polirt worden ist, mit einer Haut sehr reinen Wassers bedeckt, dieselbe mit einer Spirituslampe stark erhitzt und darauf diese Wasserschicht auf die Art abgiesst, dass der obere Theil derselben, wo der Schlamm schwimmt, den sie abgelöst hat, nicht die Platte berühre.

Art und Weise der Operation.

Man muss ein Geflecht von Eisendraht sich verschaffen, von der Grösse der Platte, welche an der einen Ecke einen Griff und in der Mitte der beiden gegenüberliegenden Seiten zwei kleine Klammern hat, um die Platte, wenn man sie neigt, fest zu halten. Nachdem man dieses Geflecht auf eine horizontale Ebene gelegt hat, legt man die Platte darauf, welche man mit einer Schicht sehr reinen Wassers bedeckt, indem man so viel Wasser darauf giesst, als die Oberfläche derselben zurückhalten kann. Man erwärmt darauf sehr stark das Untere der Platte, auf deren Oberfläche sich sehr kleine Blasen bilden. Nach und nach werden diese Blasen grösser und verschwinden endlich; man fährt fort zu erhitzen, bis zum Kochpuncte des Wassers, und alsdann muss man das Wasser abfliessen lassen. Man fängt damit an, dass man die Lampe unter den Winkel des Geflechtes bringt, wo der Griff sich findet; aber bevor man das Geflecht aufhebt, muss man diesen Winkel sehr stark erhitzen, und alsdann, indem man es mit Hülfe des Griffes sehr wenig in die Höhe hebt, fängt das Wasser sogleich an sich zurückzuziehen. Man muss auf die Art

verfahren, dass die Lampe unterhalb der Platte dem Abflusse des Wassers folgt, und nur allmählig und genau so viel neigen, dass die Wasserschicht, indem sie sich zurückzieht, nichts an Dicke verliert; denn wenn das Wasser theilweise auftrocknet, so bleiben isolirte Tropfen zurück, welche, da sie nicht abfliessen können, beim Eintrocknen Flecken machen werden, weil sie den Schlamm, welchen sie enthalten, auf dem Silber zurücklassen werden. Hierauf darf man die Platte nicht mehr reiben, da das völlig reine Wasser die Politur nicht zerstört.

Man muss diese Operation nur in dem Augenblicke machen, bevor man die Platte mit Jod behandelt. Während sie noch warm ist, bringt man sie sogleich in die Jodkammer und setzt sie, ohne sie erkalten zu lassen, den Dämpfen der beschleunigenden Substanzen aus. Man kann die so präparirten Platten einen oder zwei Tage conserviren (obgleich die Empfindlichkeit etwas abnimmt), mit der Vorsicht, dass man mehrere so präparirte Platten in sehr kleiner Entfernung von einander aufstellt und sie sorgfältig verhüllt, um den Luftwechsel zwischen den Platten zu verhindern.

Beobachtungen über das Reinigen der Platten.

Man wird nie zu sehr anempfehlen können, die Platten gut zu reinigen. Es ist diess einer der wichtigsten Puncte, um eine grosse Feinheit und Schärfe zu erhalten; aber die Reinheit verschwindet oft, wenn man sich Substanzen bedient, welche sich der Oberfläche des Silbers anhängen; von dieser Art ist das Eisenoxyd (Englisch Roth), welches ziemlich allgemein angewandt wird, um ihm die letzte Politur zu geben. Diese Substanz scheint wirklich das Silber zu glätten und ihm eine vollkommnere Politur zu geben; aber diese Politur ist erkünstelt, weil sie in der That nicht dem Silber selbst angehört, sondern vielmehr einer sehr dünnen Haut von Eisenoxyd. Aus diesem Grunde muss man zum Poliren eine Substanz anwenden, welche an dem Silber nicht hängen bleibt; der Bimsstein, den ich früher empfohlen habe, hinterlässt weniger Rückstand.

Was die anzuwendende Flüssigkeit betrifft, kann man sich für die ersten Operationen der 5gradigen Salpetersäure bedienen, wie ich früher schon angeführt habe, aber für die letzteren muss man dieselbe bis auf 1 Grad reduciren.

Das Abreiben mit Oel und die Erhitzung können unterlassen werden.

Ich benutze diese Gelegenheit, um folgende Beobachtungen mitzutheilen, welche ich aus der Erfahrung abgeleitet habe.

Die durch die *abwärtssteigenden* Dämpfe des Jods und der beschleunigenden Substanzen erzeugte Schicht geht mit dem Silber eine empfindlichere Verbindung ein als diejenige, welche man durch die *aufwärtssteigenden* Dämpfe erhält. Ich führe diese Beobachtung allein ihrer selbst wegen an, denn es wird schwierig sein, die abwärtssteigenden Dämpfe anzuwenden, wegen des Staubes, welcher während der Operation niederfallen und Flecken verursachen könnte.

Jedermann hat den Widerstand bemerken können, welchen das Licht beim Durchgange durch ein weisses Fensterglas erleidet. Dieser Widerstand darf nicht allein dem Staube zugeschrieben werden, welcher auf dem Glase, selbst nachdem es gereinigt worden ist, zurückbleibt, sondern auch demjenigen, welcher sich auf demselben nachher natürlich absetzt. Das Objectivglas der schwarzen Kammer befindet sich sicherlich in diesem Falle. Um mich dessen zu versichern, legte ich das Objectivglas in kaltes Wasser und brachte dieses zum Kochen; ich wusste wohl, dass es unmöglich sei, es wieder herauszunehmen, ohne dass die Schmuzhaut, welche auf der Oberfläche des Wassers schwimmt, sich an seinen beiden Seiten absetzte. Diese Operation hatte jedoch einen andern Zweck, nämlich denjenigen, die Temperatur des Glases auf 100 Grad steigen zu lassen; darauf goss ich sogleich über die beiden Seiten des Objectivglases kochendes Wasser, um den Schmuz so fortzuschaffen. Als ich dann mit dem so gereinigten Objectivglase operirte, war die Schnelligkeit der Operation noch vergrössert worden. Dieses Mittel bietet zu viele Schwierigkeiten dar, um in der Praxis angewandt zu werden; man muss nur Sorge tragen, das Objectivglas alle Tage zu reinigen.

Dieser atmosphärische Staub, welcher der vollkommenen Bildung der photogenischen Bilder ein Hinderniss entgegensetzt, ist dagegen die Seele der Bilder, welche man durch Berührung oder in sehr geringer Entfernung erhält. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur die beiden Körper, welche man in Berührung bringen will, mit kochendem Wasser zu reinigen,

wie ich so eben angegeben habe, und sie beide bei derselben Temperatur wie die Luft zu erhalten; man wird alsdann keinen Eindruck erhalten, welches deutlich beweist, dass diese Bilder in keinem Verhältniss zu der Lichtstrahlung stehen, welche die photogenischen Bilder giebt.

Uebrigens habe ich die Differenz, welche zwischen diesen Bildern besteht, schon vor sehr langer Zeit bemerkt, da ich dieselbe schon in einer Notiz, welche ich der Methode von Niépce beifügte, S. 44 meiner im Jahre 1839 veröffentlichten Brochüre mitgetheilt habe.

VII.

Chemische Analyse des Prager Thonschiefers *).

Von

A. Pleischl.

Prag liegt im Gebiete des Ueberganggebirges, und das vorherrschende Glied der Uebergangsformation ist hier der *Thonschiefer*, welcher auch die feste Unterlage von Prag ausmacht, obschon sich hie und da Grauwacke und Kieselschiefer eingelagert finden. In Beziehung auf die abwechselnd eingelagerte Grauwacke bietet der durchbrochene Bruskafelsen ein wahres Prachtexemplar, ein Cabinetsstück im grossen Maassstabe dar.

Da der Thonschiefer überdiess in Böhmen sehr weit verbreitet ist, so schien auch in dieser Hinsicht eine nähere Kenntniss desselben wünschenswerth.

§. 1.

Der zur Untersuchung verwandte Thonschiefer ist grau, sehr dünnschiefrig, gleichförmig in seiner Masse, in welcher kleine glimmerähnliche Blättchen gleichmässig vertheilt und mit freiem Auge bemerkbar sind, sich aber nicht trennen lassen; an den Absonderungsflächen findet sich stellenweise ein fast rost-

---

*) Aus den Abhandlungen der königl. böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften (N. F. B. V.). Im Auszuge mitgetheilt von dem Verfasser der „Beiträge zu einer medicinischen Topographie Prags, der Hauptstadt Böhmens."

farbener Ueberzug. Er verwittert, der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt, ziemlich leicht und giebt ein fruchtbares Erdreich, sowohl für die milden Gaben der Ceres, als auch für die saftige Traube des sorgenverscheuchenden Gottes.

Mit Säuren übergossen, braust dieser Thonschiefer nicht auf. Das zur chemischen Untersuchung bestimmte Stück unverwitterten Thonschiefers reinigte man vorher durch Waschen und Bürsten von allen anhängenden lockeren Theilen sorgfältig, zerrieb es dann zum feinsten Pulver, schlemmte dieses und trocknete es bei der Siedehitze des Wassers so lange, bis kein Gewichtsverlust mehr erfolgte, und verwandte jetzt einige Grammen davon zur Untersuchung.

Da einige vorausgeschickte directe Versuche die Ueberzeugung gewährten, dass dieser Thonschiefer durch wiederholtes Kochen mit sehr concentrirter Schwefelsäure vollkommen zerlegt werde, so wählte man dieses letztere Verfahren zur Basis der Untersuchung.

§. 2.

Eine bestimmte, genau gewogene Menge des wohl getrockneten Thonschieferpulvers wurde sechsmal mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, das Ganze bis zur Trockenheit abgedampft und dann wiederholt mit destillirtem Wasser übergossen und aufgekocht.

Die erhaltene Auflösung A wurde vom unlöslichen Theile B durch ein Filter getrennt.

§. 3.

B. Der auf dem Filter zurückgebliebene Rückstand hatte eine grauliche Farbe, wurde aber nach dem Glühen im Platintiegel schneeweiss und verhielt sich vor dem Löthrohr als reine Kieselsäure.

§. 4.

A. Die Auflösung A sammt den Aussüsswässern wurde zur Trockenheit abgedampft und die erhaltene trockene Masse mit 20 p. C. alkoholhaltigem Wasser übergossen, wobei ein Theil a sich darin auflöste, ein anderer Theil b ungelöst zurückblieb; beide trennte man durch ein Filter.

A. b.

Der auf dem Filter gesammelte unlösliche Rückstand wurde mit Wasser, das 20 p. C. Alkokol enthielt, gut gewaschen und

dann, um den vorhandenen schwefelsauren Kalk und Strontian in kohlensaure Salze zu verwandeln, mit kohlensaurem Kali gekocht.

Den in Wasser unlöslichen Theil schied man durch Filtriren von der Lösung, wusch ihn auf dem Filter sorgfältig aus, trocknete ihn, nahm ihn vom Filter ab, löste ihn in Salpetersäure auf, verdampfte diese Auflösung bis zur Trockenheit, brachte die trockene Salzmasse in ein wohl zu verschliessendes Glas und übergoss sie darin mit Alkohol, um auf diese Art den Kalk vom Strontian zu trennen.

A. a.

Die wässerige Lösung a, sammt den dazu gehörigen Aussüsswässern zur Trockenheit abgedampft, hinterliess eine in Wasser leicht lösliche Salzmasse. Diese wässrige Auflösung gab, vorher mit Salmiak versetzt, mit hydrothionsaurem Ammoniak einen schwarzen Niederschlag A a β, der, auf einem Filter gesammelt, mit Hydrothionwasser wohl ausgewaschen, dann getrocknet, von dem Filter abgenommen und in Salpetersäure unter Aufkochen aufgelöst wurde.

Diese salpetersaure Auflösung, neuerdings zur Trockenheit abgedampft, die trockene Salzmasse wieder in Wasser aufgelöst, mit Salmiak versetzt und dann Aetzammoniak im Ueberschusse hinzugebracht, gab einen rostgelben Niederschlag (Eisentritoxyd und Thonerde enthaltend), welche beide durch Aetzkalilauge getrennt wurden.

Die vom rostfarbenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, sammt den Aussüsswässern zur Trockenheit abgedampft und stark geglüht, gab den Mangangehalt des Fossils.

§. 5.

A. a. α.

Zu der oben von dem schwarzen Niederschlage β getrennten Flüssigkeit A, a, α, so wie zu den Waschwässern setzte man einige Tropfen Schwefelsäure, verdampfte das Ganze bis zur Trockenheit, glühte die Salzmasse aus und löste sie in destillirtem Wasser auf, setzte essigsauren Baryt im Ueberschusse zu, trennte den schwefelsauren Baryt durch ein Filter, verdampfte die filtrirte Lösung und glühte den Rückstand. Aus der geglühten Salzmasse nahm Wasser das lösliche kohlensaure Kali und Natron auf,

welche beide durch Platinchlorid wieder getrennt wurden. Den in Wasser unlöslichen Theil übergoss man mit Schwefelsäure, filtrirte die Auflösung, dampfte sie ab und fand so den Magnesiagehalt des Fossils.

§. 6.

Berechnet man die Resultate dieser Untersuchung auf 100 Theile, so erhält man folgende Verhältnisse für die Bestandtheile des Thonschiefers.

In 100 Theilen sind enthalten:

Kali	1,23
Natron	2,11
Strontian	0,30
Kalk	2,24
Magnesia	3,67
Thonerde	15,89
Eisenoxyd	5,85
Manganoxyd	0,08
Kieselsäure	67,50
Verlust, Flussspathsäure, Phosphorsäure und Kohlegehalt	1,13
	100,00.

Hinsichtlich des Verlustes = 1,13 ist noch zu bemerken, dass man bei der qualitativen Untersuchung auf nassem Wege und durch das Löthrohr in diesem Thonschiefer Flusssäure, Phosphorsäure und einen Kohlegehalt entdeckte, welche aber der geringen Menge wegen bei der quantitativen Bestimmung der Bestandtheile nicht berücksichtigt werden konnten, somit also zum Theil in dem obigen Verluste mit enthalten sind und auch dazu gerechnet wurden.

§. 7.

Vergleichende Zusammenstellung einiger Thonschieferanalysen.

Es dürfte nicht uninteressant sein, die Resultate der bisher bekannt gewordenen chemischen Analysen des Thonschiefers vergleichend zusammenzustellen, um daraus zu ersehen, in wieweit sie von einander abweichen oder mit einander übereinstimmen.

1. D'Aubuison untersuchte einen dünnschiefrigen Thonschiefer *),

2. Stockes den Thonschiefer von Dunmeniss in Downshire **),

3. Holtzmann den Thonschiefer von Gaggenau bei Baden ***),

4. Wimpf den Thonschiefer von Niederselters in Nassau †).

	1.	2.	3.	4.
Kieselerde	48,6	59,4	64,34	79,17
Thonerde	23,5	17,4	23,90	10,42
Eisenoxyd	11,3	11,6	9,70	6,27
Manganoxyd	0,5	—	—	—
Kalkerde	—	2,1	—	—
Talkerde	1,6	2,2	—	—
Kali	4,7	—	—	—
Kohlenstoff	0,3	—	—	—
Schwefel	0,1	—	—	—
Wasser	7,6	6,4	2,22	2,78
	98,2	99,1	100,16	98,64.

Herrmann Frick ††) untersuchte Thonschiefer

1) von Goslar am Harz,
2) von Benndorf bei Coblenz,
3) von Lehsten in Thüringen,

sämmtlich aus der Uebergangsformation.

Frick analysirte den Thonschiefer zuerst als ein Ganzes, und versuchte dann, ob sich der Thonschiefer, wie C. Gmelin von dem Phonolith und Basalt und Berzelius von den Meteorsteinen gezeigt hat, durch Behandlung mit Säuren in einen darin zerlegbaren Bestandtheil und in einen unzerlegbaren trennen lasse, und hat, da ihm dieses vollkommen gelang, einige vollständige Analysen mit mehreren Abänderungen des Thonschiefers angestellt und folgende Resultate erhalten.

*) *Traité de geognosie par* d'Aubuison. *Tom. II. pag.* 97.
**) Handbuch der Mineralogie von Walchner. Th. 2. S. 51.
***) Ebendaselbst.
†) Ebendaselbst.
††) Poggendorff's Annalen der Physik u. Chemie. Band 35. S. 18

,85 (Pleischl) bis 11,6 (Stok-

f fanden keine *Magnesia*, d'Au-
dem Thonschiefer von Goslar 4,42.
uison, Holtzmann und Wimpf
nnt den Kalk von dem dem Thon-
ensauren Kalk und findet sonach 0,16
ager enthält 2,24.
bei Stockes, Holtzmann und
1,23, bei d'Aubuison 4,7.
sich nur bei Pleischl 0,08 und bei
Uebrigen erwähnen es nicht.
at d'Aubuison zu 0,3 bestimmt, bei
wurde er nicht abgesondert gewogen, die
nselben nicht.
d'Aubuison zu 0,1 gefunden; ich glaube
Thonarten um Prag herum gefunden zu
eiter zu untersuchen wäre.
ot nur Frick gefunden, und zwar von 0,13

Strontian wurden nur im Prager Thonschiefer

rden *Phosphorsäure* und *Flussspathsäure* nur bei
schiefer genannt.

alt endlich wechselt in den obigen Ueber-
Stockes) bis 7,6 (d' ison), was eine
Verschiedenheit ich liess das ge-
bei der Siedehitz s so lange trock-
ewichtsabnahme , und brachte den
gar nicht in R ch glaube, dass das
zu den wesen Thonschie-
und als dem F et werden
her unter v ehr, bald
betragen w
der Thons schen Zusam-
zung den ch welchen der
engehalt om Oxygengehalt
Basen alysen der Vorgäu-
we tz bestätigt zu finden.

Analyse des ganzen Thonschiefers von

	Goslar.	Benndorf.	Lehsten.
Kieselsäure	60,03	62,83	64,57
Thonerde	14,91	17,11	17,30
Eisenoxyd	8,94	8,23	7,46
Magnesia	4,22	1,90	2,60
Kalkerde	2,08	0,83	1,16
Kupferoxyd	0,28	0,27	0,30
Wasser und Kohlensäure	5,67	4,66	4,62
Kali und Verlust . . .	3,87	4,17	1,99
	100,00	100,00	100,00.

Als Gemengtheile:

	Goslar.	Benndorf.	Lehsten.
Kieselsäure	59,92	62,59	64,58
Thonerde	14,89	16,88	17,10
Eisenoxyd	9,03	8,42	7,43
Magnesia	4,42	2,26	2,29
Kalkerde	0,51	0,24	0,16
Kali	2,75	3,31	2,93
Wasser	4,45	4,03	4,08
Kupferoxyd	0,25	0,13	0,30
kohlensaurer Kalk . .	2,43	1,22	0,53
Kohle und Verlust . .	1,35	0,92	—
	100,00	100,00	100,00.

§. 8.

Aus den gegebenen Uebersichten geht die grosse Verschiedenheit der von d'Aubuison, Stockes, Holtzmann und Wimpf untersuchten Thonschiefer sowohl unter sich, als auch von den von Frick analysirten deutlich hervor, so wie, dass die Frick'schen Resultate viel besser mit einander übereinstimmen und den meinigen so ziemlich sich annähern.

Der Gehalt an *Kieselsäure*, *Kieselerde* ist am verschiedensten und abweichendsten ausgefallen, denn er wechselt von 48,6 (d'Aubuison) bis 79,17 (Wimpf); zwischen engeren Grenzen steht die

Thonerde, nämlich zwischen 10,42 (Wimpf) und 23,9 (Holtzmann); und noch geringer ist der Unterschied bei dem

Eisenoxyd, welches von 5,85 (Pleischl) bis 11,6 (Stokkes) wechselt.

Holtzmann und Wimpf fanden keine *Magnesia*, d'Aubuison 1,6 und Frick in dem Thonschiefer von Goslar 4,42.

Kalkerde haben d'Aubuison, Holtzmann und Wimpf nicht gefunden; Frick trennt den Kalk von dem dem Thonschiefer beigemengten kohlensauren Kalk und findet sonach 0,16 in dem von Lehsten, der Prager enthält 2,24.

Kein *Kali* erscheint bei Stockes, Holtzmann und Wimpf; bei Pleischl 1,23, bei d'Aubuison 4,7.

Manganoxyd findet sich nur bei Pleischl 0,08 und bei d'Aubuison 0,5; die Uebrigen erwähnen es nicht.

Den *Kohlenstoff* hat d'Aubuison zu 0,3 bestimmt, bei Pleischl und Frick wurde er nicht abgesondert gewogen, die Uebrigen erwähnen denselben nicht.

Schwefel hat nur d'Aubuison zu 0,1 gefunden; ich glaube Schwefel in einigen Thonarten um Prag herum gefunden zu haben, was noch weiter zu untersuchen wäre.

Kupferoxyd hat nur Frick gefunden, und zwar von 0,13 bis 0,30.

Natron und *Strontian* wurden nur im Prager Thonschiefer nachgewiesen.

Eben so werden *Phosphorsäure* und *Flussspathsäure* nur bei dem Prager Thonschiefer genannt.

Der *Wassergehalt* endlich wechselt in den obigen Uebersichten von 2,22 (Stockes) bis 7,6 (d'Aubuison), was eine nicht unbedeutende Verschiedenheit bedingt. Ich liess das geschlemmte Fossil bei der Siedehitze des Wassers so lange trocknen, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand, und brachte den Wassergehalt gar nicht in Rechnung, weil ich glaube, dass das Wasser nicht zu den wesentlichen Bestandtheilen des Thonschiefers gehöre und als dem Fossil blos adhärirend betrachtet werden müsse, daher unter verschiedenen Umständen bald mehr, bald weniger betragen werde.

Ob der Thonschiefer hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung den Gesetzen der Silicate folge, nach welchen der Oxygengehalt der Kieselsäure das Dreifache vom Oxygengehalt der Basen betragen soll, so war nach den Analysen der Vorgänger wenig Hoffnung vorhanden, dieses Gesetz bestätigt zu finden.

Frick bezweifelt es und sagt in dieser Beziehung S. 197: „Am meisten scheint noch ein solches einfaches Verhältniss dann stattzufinden, wenn man die Zusammensetzung des ganzen Thonschiefers betrachtet; hier hat es fast den Anschein, als wäre der Sauerstoff der Kieselsäure dreimal so gross als der der Basen, und als enthielte der Thonschiefer neutrale kieselsaure Verbindungen; indessen ist das Verhältniss der Kieselsäure durchgehends zu gross und die Abweichungen sind zu bedeutend, um sie nur Fehlern der Analyse zuzuschreiben."

§. 9.

Um jedoch den Prager Thonschiefer auch in dieser Beziehung zu prüfen, berechnete ich zuerst den Oxygengehalt der Kieselsäure, dann den Oxygengehalt jedes einzelnen aufgefundenen Oxyds *), und fand darin folgende

		Sauerstoffmengen:
Kieselerde .	67,50	35,073
Kali . . .	1,23	0,2085085
Natron . .	2,11	0,5397772
Strontian . .	0,30	0,0463470
Kalk . . .	2,24	0,6295824
Magnesia . .	3,67	1,4205347
Thonerde .	15,89	7,4214122
Eisenoxyd .	5,85	1,7937028
Manganoxyd .	0,08	0,0293094
Oxygenmenge der Oxyde		12,0891742.

Dieses Resultat, ich muss es gestehen, überraschte mich sehr angenehm, denn jedermann sieht leicht ein, dass die Oxygenmenge der Kieselerde = 35,073 sehr nahe das Dreifache beträgt von der Oxygenmenge sämmtlicher Basen = 12,089; erwägt man ferner, dass die vorhandene Phosphorsäure und Flussspathsäure auch einen entsprechenden Theil der Basen zur Sättigung bedürfen, somit den Oxygengehalt der Basen noch um etwas vermindern, so wird das Verhältniss von 3 : 1 noch näher und genauer; berechnet man ferner, wie viel die Oxygenmenge der Kieselsäure = 35,073 an Oxygen in den Basen erfordert, so findet man für diese Oxygenmenge die Zahl 11,6908, was von

*) Poggendorff's Annalen der Physik u. Chemie. Band 21. Tab. II. S. 616—619.

der oben nach Wägungs-Versuchen berechneten Oxygenmenge der Basen (12,08917 — 11,6908) nur um 0,398 abweicht, was so klein ist, dass man sich eher über diese geringe Differenz wundern möchte.

§. 10.

Da sich bei dem Prager Thonschiefer die Resultate so günstig zeigten, so fing ich an, die Resultate meiner Vorgänger auf dieselbe Weise und nach denselben Tafeln zu berechnen, liess aus der Frick'schen Analyse den kohlensauren Kalk und das Wasser, letzteres auch bei allen übrigen Analysen, hinweg, in der Voraussetzung, dass beide dem Thonschiefer nicht wesentlich angehören, und fand folgendes Verhältniss der Oxygenmengen der Kieselsäure und der Basen:

Frick.		1. darin Oxygen.		2. darin Oxygen.		3. darin Oxygen.	
Kieselerde .	59,92	31,12789	62,50	32,3155	64,58	33,54931	
Thonerde .	14,89	6,954360	16,88	7,883781	17,10	7,986535	
Eisenoxyd .	9,03	2,768738	8,42	2,581698	7,43	2,278154	
Magnesia .	4,42	1,710838	2,26	0,874767	2,29	0,886379	
Kalkerde .	0,51	0,143251	0,24	0,067412	0,16	0,044942	
Kali . .	2,75	0,466166	3,31	0,561100	2,93	0,496679	
Kupferoxyd	0,25	0,050433	0,13	0,026226	0,30	0,060521	
		12,093786		11,994984		11,753210.	

Aus dieser Berechnung wird ersichtlich, dass die Sauerstoffmenge in der Kieselsäure nicht gleich sei, auch nicht das Dreifache von dem Oxygen der Basen betrage, und sich verhalte in der Analyse:

		sollte betragen:	Unterschied.	
1.	wie 31,128 : 12,094	36,281	5,153	weniger.
2.	wie 32,315 : 11,995	35,984	3,669	
3.	wie 33,549 : 11,753	35,259	1,710	

Doch ersieht man zugleich daraus, dass die ganze Oxygenmenge aller Basen zusammengenommen sehr nahe 12,0 betrage, und dass die Behauptung Frick's, das Verhältniss der Kieselsäure sei zu gross, aus seinen eigenen Analysen nicht folge, indem es im Gegentheil zu klein erscheint, obschon der kohlensaure Kalk und das Wasser aus obiger Berechnung weggelassen wurden.

Am wenigsten stimmen die Resultate von d'Aubuison zu dem Gesetze der Silicate, indem mit Hinweglassung des Wassers der Sauerstoff der Kieselerde (= 48,6) nur 24,936 und der Sauerstoff sämmtlicher Basen 16,039 beträgt, woraus sich ein Verhältniss von $1 : \frac{16}{25}$ ergiebt.

Bei Stockes beträgt die Kieselerde 59,4, was = 30,857 Oxygengehalt entspricht; sämmtliche Basen ohne Wasser enthalten 13,11 Oxygen.

Holtzmann hat Kieselerde = 64,34, daraus berechnet sich 33,42 Oxygen; mit Ausschluss des Wassers in den beiden Basen Thonerde und Eisenoxyd 14,15 Oxygen.

Wimpf fand 79,17 Kieselerde, darin sind 41,12 Oxygen; in der Thonerde und dem Eisenoxydul 6,83 Oxygen. Die Sauerstoffmenge der Kieselerde beträgt demnach das 6fache von dem Sauerstoffgehalte der beiden Basen; dieser Thonschiefer könnte demnach als ein Doppelsilicat betrachtet werden.

§. 11.

Die Richtigkeit der Analysen vorausgesetzt, folgt nothwendiger Weise daraus, dass eine grosse Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Thonschiefers stattfinde; es folgt aber auch daraus, dass zwischen dem Uebergangs-Thonschiefer von Goslar, Benndorf, Lehsten und Prag trotz der weiten Entfernung ihrer Fundorte eine auffallende Aehnlichkeit hinsichtlich der Oxygenmenge ihrer Basen vorhanden sei, indem diese Menge in allen Arten nahe 12 beträgt, eine Aehnlichkeit, die höchst wahrscheinlich nicht blos zufällig sich findet, sondern einen innern Grund haben dürfte, der in der chemischen Anziehung und Zusammensetzung zu suchen sein möchte.

Und in der That findet man den Prager Thonschiefer, man kann wohl sagen, vollkommen dem Gesetze der Silicate entsprechend zusammengesetzt, indem die Sauerstoffmenge der Kieselsäure dreimal so gross ist als die Sauerstoffmenge aller Basen zusammengenommen.

Was nun vom Ganzen gilt, muss wohl von jeder einzelnen Verbindung auch gelten, so dass man also in dem Prager Thonschiefer so viele neutrale Silicate als vorhanden annehmen kann, als Basen einzeln vorhanden sind.

Nun sind in dem Thonschiefer von Goslar, Benndorf, Lehsten und Prag folgende Basen gefunden worden: Kali, Kalk,

Magnesia, Thonerde und Eisenoxyd, obwohl in abwechselnder Menge, und in den ersten drei Arten überdiess noch Kupferoxyd, was in dem Prager nicht gefunden wurde; dafür enthält der Prager Thonschiefer: Natron, Strontian und Manganoxyd, welche in den drei ersteren nicht erscheinen, und doch beträgt der Oxygengehalt der Basen in den vier untersuchten Thonschieferarten zusammen in jeder Art nahe 12,0; sie besitzen daher, trotz der Verschiedenheit der Basen, doch denselben Sättigungswerth.

Eine Base muss daher die Stelle einer andern zu ersetzen im Stande sein, oder, wie Fuchs es meines Wissens zuerst aussprach und ganz richtig bezeichnete, zu vicariiren. Der Thonschiefer dürfte daher nicht mehr als ein blos zufälliges Gemenge zu betrachten, sondern als eine chemische Verbindung anzusehen sein, in welcher die Kieselsäure mit der Thonerde und den andern, zwar verschiedenen, einander aber vicariirenden Basen in bestimmten Verhältnissen zu wahren Silicaten verbunden ist. Wenigstens spricht der Prager Thonschiefer deutlich genug für diese Behauptung, und wo einmal eine solche Thatsache vorhanden ist, werden sich in der Folge noch mehrere finden. Man kann aber noch weiter daraus folgern, dass der Chemismus auch dort thätig war, wo scheinbar ein mechanisches Gemenge sich absetzte, und dass auch hier der Spruch im Buche der Weisheit seine volle Gültigkeit behaupte:

„Gott hat Alles nach Maass, Zahl und Gewicht geordnet."

Es dürfte in der Folge vielleicht möglich werden, auch für den Thonschiefer eine allgemeine mineralogische Formel aufzustellen, wie dieses bei anderen Mineralspecien schon geschehen ist und wozu Walchner*) den Anfang schon gemacht hat. Dass die dortigen Formeln bedeutend von einander abweichen, rührt von den abweichenden Resultaten der chemischen Analysen Holtzmann's, Wimpf's und Stockes's her, nach denen Walchner die Formeln berechnete.

---

*) Handbuch der gesammten Mineralogie etc. 2. Band. S. 51. Carlsruhe 1832.

VIII.

Neues eudiometrisches Verfahren.

Von

Alph. Dupasquier.

(*Ann. de Chim. et de Phys. October* 1843. *p.* 247.)

Alle bekannten eudiometrischen Verfahrungsarten können entweder Veranlassung zu beträchtlichen Irrthümern geben, oder sie bieten bei der Ausführung Schwierigkeiten dar, oder endlich sie erfordern zu viel Zeit zur vollständigen Absorption des Sauerstoffes. Im Allgemeinen wendet man bei der Eudiometrie nur Wasserstoff oder Phosphor an. Aber die eudiometrische Operation mit Wasserstoff, welche unter allen am genauesten ist, kann nur in einem chemischen Laboratorium gehörig angestellt werden und die durch langsames Verbrennen des Phosphors, welche die leichteste und überhaupt die anwendbarste ist, kann ziemlich beträchtliche Irrthümer veranlassen und erfordert zu ihrer Ausführung ziemlich viel Zeit.

Diese Betrachtungen bewogen mich, die Eigenschaft des Eisenoxydulhydrats, den Sauerstoff sehr schnell zu absorbiren, auf die Analyse der Luft anzuwenden. Da man das Eisenoxydulhydrat nicht aufbewahren kann, so verschaffte ich es mir während der eudiometrischen Operation selbst durch die Reaction des Kali's auf das schwefelsaure Eisenoxydul.

Die Verfahrungsart bei dieser Analyse ist schnell, und die Resultate, welche sie giebt, sind sehr genau. Sie bietet übrigens den Vortheil dar, bei derselben Operation die *anormale* Kohlensäure der der Analyse unterworfenen Luft bestimmen zu können.

Der Apparat, dessen ich mich zu dieser Analyse bediene, ist blos eine in 100 Theile graduirte Röhre mit einem gläsernen Verschlusse *).

Dieses Instrument besteht daher aus einer an dem einen Ende verschlossenen Glasröhre, deren ganze Länge 30 Centimeter und deren innerer Durchmesser 15 Millimeter beträgt. Ein Theil dieser Röhre, dessen Rauminhalt 50 Cubikcentimeter beträgt, wurde

*) Man kann dieses Eudiometer bei Boyveau und Pelletier, *rue des Francs-Bourgeois-Saint-Michel* zu Paris, erhalten.

in 100 Theile oder Grade abgetheilt, von denen jeder einen halben Cubikcentimeter beträgt. Der nicht graduirte Theil der Röhre besitzt nur eine Länge von 3 Centimetern. Diese am untern Ende abgeschmirgelte Glasröhre geht in einen Verschluss hinein, der ganz genau darauf passt, wie eine eingeschmirgelte Flasche mit ihrem Stöpsel. Dieser Verschluss ist hohl wie ein Fingerhut und hat sowohl oben als unten einen Rand. Die Länge desselben beträgt 4 Centimeter und seine Tiefe 3 Centimeter.

Verfahren. Man füllt die Röhre mit Wasser an und lässt nachher dasselbe so lange ausfliessen, bis die zu analysirende Luft den ganzen zwischen Null und dem hundertsten Grade enthaltenen Raum einnimmt. Wenn man vermuthet, dass die Luft Kohlensäure in einem anormalen Verhältnisse enthält, so bringt man in den leeren Raum des Verschlusses ein kleines Stück Kali hinein und verschliesst die Röhre. Man schüttelt nachher zwei oder drei Minuten, bringt das untere Ende der Röhre in das Wasser und beobachtet die Menge des absorbirten Gases, was die der anormalen Kohlensäure anzeigt. Wenn die Luft nur noch Sauerstoff und Stickstoff enthält, so bringt man 2 Grammen Aetzkali und 5 Grammen frisch krystallisirtes oder wohl aufbewahrtes schwefelsaures Eisenoxydul in den Verschluss. Man taucht letzteren nachher in Wasser, lässt die Luftblasen sich entwickeln, die dem Kali und dem schwefelsauren Eisenoxydul anhängen könnten, befestigt hierauf die Röhre sorgfältig in den Verschluss und entfernt den Apparat aus dem Wasser, wenn man sich überzeugt hat, dass die Röhre völlig schliesst. Hierauf schüttelt man sie in horizontaler Richtung unaufhörlich eine halbe Stunde lang, welche, wenn man es mit normaler Luft zu thun hat, zur völligen Absorption des Sauerstoffes hinreicht. Man taucht alsdann das untere Ende des Instrumentes in das Wasser, lässt den durch das Eisenoxyd gebildeten flüssigen Brei ausfliessen, wäscht die Röhre, ohne von dem gasförmigen Rückstande etwas entweichen zu lassen, und bringt die äussere Flüssigkeit mit der innern in gleiche Höhe, bemerkt nachher die verschwundene Gasmenge, was den Sauerstoff giebt. Geht man beim Operiren mit normaler Luft sorgfältig zu Werke, so ergeben sich 21 Grad absorbirter Luft und es bleiben 79 Grad übrig, welche die Menge des Stickstoffes geben. Wenn man nach Verlauf einer halben Stunde fürchtet, dass der ganze Sauerstoff nicht absorbirt worden sei, so öffnet

man den in das Wasser getauchten Verschluss ein wenig, indem man ihn etwas dreht. Man lässt auf diese Weise wieder ein wenig Wasser hineintreten, welches das absorbirte Gas ersetzt. Man schüttelt hierauf von Neuem 8 oder 10 Minuten lang und fängt den angegebenen Versuch wieder an. Bemerkt man alsdann keine Veränderung an der innern Höhe der Flüssigkeit, so ist die Absorption vollständig und die Operation ist zu Ende.

Theorie. Bei dieser Operation bemächtigt sich das Kali der Säure des Eisenoxyduls und fällt das Oxyd als Hydrat, welches weiss oder grauweiss ist, sich aber bald grün, dunkelgrün, nachher dunkelgrün mit rostfarbigen Flecken durch die Absorption des Sauerstoffes färbt. Die Menge des in der Röhre und in dem Verschlusse zurückgebliebenen Wassers reicht hin, um die Auflösung zu bewirken und einen etwas flüssigen Brei zu bilden. Eine grössere Menge wäre nachtheilig. Die Absorption würde nicht so gut erfolgen. Das horizontale und unaufhörliche Schütteln der Röhre geschieht darum, um die Oberfläche beständig zu erneuern und die Absorption zu erleichtern.

Verschiedene Bemerkungen. Das dazu angewandte Kali muss weiss sein. Ist es allzu sehr geglüht worden, so zeigt es eine grauliche oder grünliche Nüance und enthält Kaliumsuperoxyd, welches sich in dem Wasser zersetzt und Sauerstoff entwickelt, wodurch die Absorption des Sauerstoffes der der Analyse unterworfenen Luft verzögert wird.

Das schwefelsaure Eisenoxydul muss eine hellgrüne, d. h. eine von der Luft durchaus nicht veränderte Farbe besitzen. Man kann es sehr lange, ohne dass es sich verändert, aufbewahren, wenn man es in einer mit Schwefelsäure angeschwängerten Auflösung krystallisiren lässt. Obwohl es alsdann nur die mit ihm verbundene Säure zurückhält, so hat doch die Erfahrung gelehrt, dass es sich sehr leicht und ohne an der Luft eine Veränderung zu erleiden, aufbewahren lässt.

Um eine grosse Genauigkeit zu erreichen, ist es vortheilhaft, die Operation in Wasser vorzunehmen, welches der Luft ausgesetzt worden ist und dieselbe Temperatur wie die Atmosphäre hat. Ein Wasser, das wärmer oder kälter wäre als die atmosphärische Luft, kann das Volumen der innern Luft leicht verändern und die Resultate etwas ungenauer machen. Uebrigens lässt sich

diese Bemerkung auf alle eudiometrische Verfahrungsarten anwenden.

Damit man dieses Eudiometer leicht bei sich führen kann, habe ich die Grade nicht in Unterabtheilungen von Fünfteln oder Zehnteln getheilt, was mich genöthigt haben würde, ihm eine grössere Länge zu geben. Uebrigens reicht die blosse Eintheilung in Grade für die meisten Fälle hin, in denen man nöthig hat, die Analyse der Luft vorzunehmen. Um eine grössere Genauigkeit zu erhalten und, wenn es erforderlich ist, die Operation in einem chemischen Laboratorium vorzunehmen, bediene ich mich einer weit längeren Röhre, was mir gestattete, jeden Grad in fünf Theile abzutheilen. Folgendes sind die Durchmesser dieses Instrumentes, die man in den Laboratorien statt des Eudiometers mit Wasserstoffgas anwenden kann:

Vollständige Länge der Röhre .	0,53 M. bis 0,55 M.
Länge des nicht graduirten Theiles der Röhre	0,05 M.
innerer Durchmesser	0,016 M.
Rauminhalt des graduirten Theiles	1 Deciliter oder 100 Cb.C.
Länge des Verschlusses . . .	0,05 M.
Tiefe desselben	0,035 M.

Die Eudiometrie nach diesem Verfahren wird sehr einfach, sehr leicht, ohne dass die bei einer solchen Operation erforderliche Genauigkeit dabei leidet *). Die Anwendung dieses Eudiometers bietet den Chemikern grosse Vortheile dar, welche auf ihren Reisen die an verschiedenen Orten vorkommende normale oder anormale Luft analysiren wollen. Es kann auch zur Analyse von Trinkwasser und Mineralwässern dienen, um die Menge der durch das Sieden erhaltenen Gase zu bestimmen. Es ist sehr

*) Man findet in einigen chemischen Schriften, dass das Eisenoxydulhydrat eine zersetzende Einwirkung auf das Wasser äussert, wodurch etwas Wasserstoff erzeugt würde. Aber diese Behauptung ist ein Irrthum. Wenn man Eisenoxydulhydrat in Wasser fällt, zu welchem die Luft Zutritt gehabt hat, so färbt es sich allerdings schnell, aber indem es den Sauerstoff der in dem Wasser aufgelösten Luft absorbirt, und nicht, indem es sich an diese Verbindung selbst hält. In der That, wenn man Wasser eine Viertelstunde kochen lässt, ehe man daraus das Eisenoxydulhydrat fällt, so bleibt dieser Niederschlag sehr lange *weiss* und färbt sich nur durch Absorption des Sauerstoffes der Atmosphäre. Würde das Wasser zersetzt, so erfolgte die Färbung sehr schnell, wo nicht sogleich.

bequem für die Bergofficianten, welche die Natur der Luft in den Bergwerken, Gruben, Cloaken u. s. w. kennen wollen, eben so auch für die Gewerbtreibenden, welche wissen müssen, wie viel Sauerstoff die Luft abgiebt, wenn sie in das Feuer eines Herdes dringt, um sich zu überzeugen, ob der Strom dieses Gases gehörig auf den verbrennenden Kohlenstoff einwirkt.

IX.

Ueber eine neue Pflanzensubstanz (Apiin).

Von

Heinrich Braconnot.

(*Ann. de Chim. et de Phys. October* 1843. *p.* 25 0.)

Als ich versuchen wollte, ob es möglich wäre, flüchtiges Petersilienöl oder destillirtes Petersilienwasser aufzubewahren, um sie statt der frischen Pflanzen zu einer Zeit zu gebrauchen, wo es oft schwer ist, sich die Pflanze zu verschaffen, wurde ich auf die neue Substanz geleitet.

Ich habe ihr den Namen *Apiin* gegeben, von dem Worte *api* oder *apium*, Eppich. Man erhält sie reichlich und mit der grössten Leichtigkeit, wenn man Wasser mit einer hinreichenden Menge von Petersilie kocht. Lässt man die siedende Flüssigkeit durch Leinwand gehen, so gerinnt sie sogleich nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen gallertartigen Masse, welche ganz das Aussehen der Pektinsäure hat und nur gehörig mit kaltem Wasser gewaschen zu werden braucht. In diesem Zustande ist das Apiin neutral, geschmacklos und farblos.

Beim Aussetzen an die Luft trocknet es, ohne eine Veränderung zu erleiden. Nach dem Auspressen, Trocknen und Pulvern besitzt es eine gelblich-weisse Farbe. Beim Rösten schmilzt es, bläht sich auf und wird schwarz, ist aber in kaltem Wasser nicht mehr löslich. Wenn man es nach dieser Einwirkung des Feuers mit siedendem Wasser behandelt, so löst sich der nicht verkohlte Theil darin auf und gesteht von Neuem zu einer Gallerte. Bei einer höhern Temperatur verbrennt es mit vieler Flamme. Bei der Destillation giebt es ein saures Product.

Kaltes Wasser wirkt auf das Apiin im gallertartigen Zustande fast gar nicht ein, siedendes Wasser löst es dagegen mit Leichtigkeit auf. Es entsteht daraus eine durchsichtige gelbliche Flüssigkeit, welche zu einer durchsichtigen Masse gesteht, sobald sie erkaltet, oder beim Zugiessen von kaltem Wasser. Obgleich das Apiin im gallertartigen Zustande in kaltem Wasser kaum löslich ist, so theilt es doch dieser Flüssigkeit eine sehr geringe gelbliche Farbe mit.

Wird diese schwache Auflösung sich selbst überlassen, so trübt sie sich.

Die Reagentien erzeugen nichts Merkwürdiges darin, ausser das schwefelsaure Eisenoxydul, welches ausserordentlich empfindlich ist, so dass es die geringsten Spuren von Apiin anzeigt.

Man löse diese Substanz in siedendem Wasser auf und setze ein wenig schwefelsaures Eisenoxydul zu, so wird das Gemenge sogleich eine sehr intensive blutrothe Farbe annehmen. 1 Centigramm Apiin, in siedendem Wasser aufgelöst und mit 20 Litern dieser Flüssigkeit verdünnt, zu der 1 Centigr. schwefelsaures Eisenoxydul zugesetzt worden war, gab ein Gemenge, welches noch eine röthliche Farbe hatte.

Siedender Alkohol löst das Apiin auf und die Flüssigkeit gerinnt beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte. Das Apiin ist, besonders als Gallerte, in den verdünntesten Alkalien löslich. Es entstehen daraus gelbliche Auflösungen, welche durch Säuren zu farblosen Gallerten gestanden. Mit Kalkwasser zusammengebracht, erhält man eine Auflösung, welche nach dem Abdampfen bis zur Trockne und der Behandlung des Rückstandes mit Wasser noch eine gelbliche Flüssigkeit giebt, welche durch die Säuren zu einer Gallerte gesteht. Mit Magnesia erhält man ein ähnliches Resultat.

Mit vielem Wasser verdünntes Ammoniak löst diese Substanz, welche zurückbleibt, ohne sich mit dem Alkali verbunden zu haben, schnell auf, wenn dasselbe durch die Wärme ganz vertrieben worden ist. Sie ist auch in doppelt-kohlensaurem Kali löslich.

Aetzkali, welches man lange mit Apiin kochen lässt, scheint keine Veränderung bei ihm hervorzubringen, weil nach dieser Einwirkung eine Säure es als Gallerte wie zuvor fällt. Die Säuren verhalten sich zu derselben Substanz verschieden, und

sie erleidet dadurch eine Modification, welche ihr nicht mehr gestattet, zur Gallerte zu gestehen. Wirklich behält, wenn man zu einer Auflösung des Apiins in siedendem Wasser etwas Schwefelsäure zusetzt, das Gemenge seine Durchsichtigkeit; aber nach einigen Minuten Siedens trübt es sich sehr und verwandelt sich in einen gelblichen Brei. Wurde dieser Brei auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, so entsteht daraus eine farblose saure Flüssigkeit, welche nach dem Sättigen mit Kreide eine geringe Menge von Zucker giebt, der sich während der Reaction gebildet hatte. Die auf dem Filter zurückgebliebene Substanz besitzt nach dem Trocknen ein etwas gelbliches Weiss und stellt fast die ganze Menge des angewandten Apiins dar.

Wie dieses, äussert sie keine Wirkung auf das Reactionspapier, ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und in siedendem Wasser, und besitzt die andern Eigenschaften des gallertartigen Apiins, ausser dass sie nach ihrem Abscheiden aus den Auflösungsmitteln sich nicht wie zuvor in Gestalt einer durchsichtigen Gallerte, sondern in der eines zertheilten, weissen, undurchsichtigen Niederschlages sich zeigt. Uebrigens erzeugt sie beim Wiederauflösen in siedendem Wasser mit ein wenig schwefelsaurem Eisenoxydul einen flockigen blutrothen Niederschlag.

Es fragt sich, ob das auf diese Weise durch Schwefelsäure erhaltene flockige Apiin als eine isomerische Modification des gallertartigen Apiins betrachtet werden kann, oder ob diese Modification nicht vielleicht das Resultat einer Verbindung zweier Substanzen ist, von denen die eine, welche uns unbekannt ist, durch die Schwefelsäure in Zucker umgewandelt worden sein könnte, während die andere Apiin in reinem Zustande wäre. Diese letztere Meinung schien mir am wahrscheinlichsten. Dieselbe gallertartige Substanz verliert auch die Leichtigkeit, zu Gallerte zu gestehen, wenn man sie mit Oxalsäure kocht. Eben diess ist der Fall, wenn man sie mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Es entstehen daraus Auflösungen von hellgelber Farbe, aus denen durch Wasser ein Niederschlag als fein zertheilter Bodensatz erzeugt wird.

Obgleich das Apiin nur wenig oder keinen Stickstoff zu enthalten scheint, so giebt es doch bei der Behandlung mit Salpetersäure eine grosse Menge von blätterigen glänzenden Krystallen von Pikrinsäure und nur Spuren von Oxalsäure.

Das durch Wärme flüssig gewordene Apiin, in das man etwas Galläpfelaufguss giesst, erzeugt damit keine merkliche Veränderung; nur gesteht nach dem Erkalten das Gemenge zu einer weissen, undurchsichtigen Masse, welche durch Wärme von Neuem flüssig wird.

Chlor, welches man in dieselbe gallertartige Substanz leitet, verwandelt dieselbe in eine gelbliche Substanz, die in siedendem Wasser unlöslich, löslich in Alkohol so wie in den verdünnten Alkalien ist, und die Chlor gebunden hält. Es bildet sich ausserdem eine geringe Menge einer gelben, bittern Substanz (Pikrinsäure).

Es scheint das Apiin zu den aus Kohlenstoff, Wasser und Wasserstoff zusammengesetzten Substanzen zu gehören und in der Mitte zwischen Gummi und den Harzen zu stehen. Uebrigens ist seine Analyse noch anzustellen.

Man kann annehmen, dass das Apiin in grösserer oder geringerer Menge in den Pflanzen von der zahlreichen Familie der Doldengewächse existirt. Ich muss jedoch zugeben, dass ich sehr wenig davon in den Stengeln und den Blättern des Selleri's und es ganz und gar nicht in dem Kerbel gefunden habe.

X.

Neues Verfahren, Cyan zu bereiten.

Von

Alexander Kemp.

Nachdem ich Kaliumcyanid und Quecksilberchlorid, beide in pulverisirtem Zustande, mit einander gemengt hatte und sie einige Tage in Ruhe liess, so bemerkte ich, dass das Gemisch eine grünliche Farbe annahm, die mich anfangs die Anwesenheit von Eisen in dem Quecksilberchloride vermuthen liess. Da ich es aber nicht darin entdeckte, so machte ich zunächst einige Versuche mit den Substanzen, deren Resultat die Entdeckung war, dass das Cyan leichter und wohlfeiler nach folgendem Verfahren als nach jedem andern erhalten werden könnte.

Man nehme sechs Theile völlig trocknes Kaliumeisencyanür und neun Theile Quecksilberchlorid, beide in gepulvertem Zu-

stande, und menge sie innig mit einander, setze dann das Gemenge in einer Glasretorte der Hitze aus, worauf Cyan frei wird, Quecksilber zugleich überdestillirt und eine dunkelfarbige Substanz in der Retorte zurückbleibt, welche ein Gemisch von Chlorkalium und Eisencyanür ist.

Literatur.

Handbuch der Chemie, von Leop. Gmelin. 4. Aufl. 12.—14. Lfg. (Schluss d. 2. Bandes.) Heidelberg 1843, bei K. Winter.

Die Molecularvolume der chemischen Verbindungen im festen u. flüssigen Zustande. Von H. Schröder, Prof. d. Phys. u. Chemie zu Mannheim. Mannheim, bei J. Bassermann. 1843.

Dr. Th. Graham's Lehrbuch der Chemie, von Dr. F. J. Otto. 17. u. 18. Lfg. Braunschweig, bei Vieweg & Sohn.

Katechismus der Stöchiometrie, für Pharmaceuten, studirende Mediciner, Chemiker u. Techniker. Von Albert Frickhinger. Nördlingen, C. H. Beck'sche Buchhandlung. 1844.

Repertorium für organische Chemie, von Dr. C. Löwig, Prof. der Chemie a. d. Universität zu Zürich. III. Jahrg. 1842. Zürich u. Winterthur, Verlag des liter. Comptoirs. 1843.

J. Dumas's Handbuch der angewandten Chemie etc. Aus d. Französ. v. Dr. L. A. Buchner jun. 26. Lfg. (Bog. 11—19 d. 6. Bds. etc.) Nürnberg 1843, bei J. L. Schrag.

Liebig's Thierchemie und ihre Gegner, ein vorzüglich für *praktische Aerzte* berechneter Commentar zu dessen physiologischen, pathologischen und pharmakologischen Ansichten. Nach dem Englischen des Dr. H. Ancell bearbeitet von Dr. A. W. Krug. Pesth, Verlag von Geibel. 1844.

Neue Beiträge zur Chemie und Physik, von Dr. G. W. Osann. Mit galvanokaustischen Abbildungen. Des ersten Beitrags zweite Liefrg. Würzburg, bei Voigt & Mocker. 1843.

Beiträge zur physiologischen u. pathologischen Chemie u. Mikroskopie. Herausgeg. v. Dr. F. Simon, fortgesetzt v. Dr. Jul. Minding. Bd. I. Lfg. 4. Berlin 1843, bei H. Hirschwald.

XI.

Das chemische Laboratorium der Universität Leipzig.

Mit zwei Steindrucktafeln.

In dem Maasse, als die Chemie in den letztverflossenen Jahrzehnten eine höhere Ausbildung, einen erweiterten Einfluss auf die Fortschritte der Medicin, der Agricultur, der Technik u. s. w. erlangte, mussten auch die Bedürfnisse der ihrem Studium gewidmeten Anstalten sich erweitern, ja es mussten die Methoden, die Wissenschaft zu lehren und zu lernen, eine wesentliche Umgestaltung erfahren.

Lange Zeit hindurch hat man sich an den Universitäten begnügt, Vorlesungen über Chemie zu halten, und vor 30 bis 25 Jahren schien es für die Mehrzahl der Studirenden der Medicin, welche fast ausschliesslich Hörer der Chemie waren, vollkommen hinreichend, in einem durch Experimente erläuterten Curse von Vorlesungen über Chemie, sich mit den Hauptresultaten der Wissenschaft bekannt zu machen; nur Einzelne fühlten schon damals die Nothwendigkeit, durch Anstellung eigener Versuche Vertrautheit mit den Methoden der Wissenschaft und überhaupt einen höheren Grad von Ausbildung in derselben zu suchen. Indessen fehlte es an Gelegenheit zur praktischen Erlernung der Chemie in öffentlichen Instituten an den deutschen Universitäten fast gänzlich. Die chemischen Laboratorien der Universitäten waren in der Regel nur bestimmt zur Vorbereitung der Vorlesungsversuche und zu den eigenen Arbeiten des Lehrers, den Schülern aber verschlossen.

Göttingen und Berlin waren die ersten deutschen Universitäten, an welchen praktischer Unterricht in der Chemie ertheilt wurde. Die Universität Leipzig gewährte mit der Einrichtung eines öffentlichen chemischen Laboratoriums im Jahre 1830 gleichfalls einige Gelegenheit, eine Anzahl von Studirenden an den Uebungen im Laboratorium Theil nehmen zu lassen. Meist beschränkten sich indessen die praktischen Curse hier und anderwärts auf wenige Stunden in der Woche und konnten demnach ihren Zweck nur sehr unvollständig erfüllen.

Unterdessen war aber an der Universität Giessen unter Liebig's Leitung eine Schule für Chemie aufgeblüht, welche die allgemeinste Aufmerksamkeit durch ihre Leistungen auf sich zog. Die dort angewandte Methode des Unterrichts unterschied sich wesentlich von der an den meisten übrigen Universitäten gebräuchlichen dadurch, dass sie die chemischen Uebungen nicht auf einzelne Stunden beschränkte, sondern den Studirenden während des ganzen Tages die Benutzung des Laboratoriums gestattete und die Schüler zugleich zu Zeugen und Mitarbeitern an den Forschungen des Lehrers machte und sie dadurch zu eigenen Forschungen ermunterte.

Dieses Beispiel konnte nicht ohne Nacheiferung bleiben; überall regt sich das Streben, thätig mitzuwirken an dem Aufschwunge, welchen das Studium unserer Wissenschaft genommen hat, und die Universität Leipzig darf sich Glück wünschen, dass sie eine der ersten in Deutschland ist, welche durch die Fürsorge der Königl. Sächs. Staatsregierung und die Liberalität der Stände des Landes ein umfassendes Institut für das Studium der Chemie erhalten hat, welches den Vergleich mit keiner ähnlichen Anstalt zu scheuen braucht. Wir dürfen glauben, dass eine kurze Nachricht über die Einrichtungen dieses Institutes den Lesern nicht unwillkommen sein werde.

Bei der Einrichtung wissenschaftlicher Institute tritt häufig der Fall hindernd ein, dass bereits vorhandene Localitäten den Zwecken so gut als möglich angepasst werden müssen. Ein solches Hinderniss fand bei der Einrichtung unseres Laboratoriums nicht statt. Zwar musste der ursprüngliche Plan, für das Institut ein nach allen Seiten freistehendes, ausschliesslich den chemischen Zwecken gewidmetes Gebäude herzustellen, aus ökonomischen Rücksichten aufgegeben werden, allein bei Erbauung des Gebäudes, in welchem sich das Institut nunmehr befindet, wurden dessen Bedürfnisse allen übrigen Rücksichten so weit vorangestellt, dass kein erheblicher Nachtheil aus der Verbindung des Laboratoriums mit andern Anstalten und Wohnungen erwachsen ist, während alle Vortheile eines Neubaues von Grund aus, dem Institute zu Gute kamen.

Das neue Universitätsgebäude, welches das Laboratorium enthält, wurde im Jahre 1842 vom Universitäts-Baudirector, Herrn Geutebrück, an der Stelle eines Theiles der ehemaligen Stadt-

mauer erbaut und bildet eine Zierde der Stadt. Taf. I. *A* giebt die äussere Ansicht desselben. Seine dem Vorplatze der Bürgerschule zugekehrte, nach S.O. gerichtete Façade misst 95 sächs. Ellen, seine Tiefe 26 Ellen. Der mit *A* bezeichnete Flügel steht nach drei Seiten hin frei und in ihm befindet sich das Laboratorium, welches das Erdgeschoss nebst den darunter liegenden Souterrains und Kellerräumen einnimmt. Im ersten Stockwerke befindet sich die Wohnung des Directors. Durch eine Wendeltreppe sind die Souterrains mit dem Parterre und der Wohnung des Directors in unmittelbare Verbindung gesetzt und zu einem Ganzen vereinigt, während die Haupttreppe des Hauses sich im entgegengesetzten Flügel befindet, dessen Parterreräume das archäologische Museum der Universität enthalten.

Die Anordnung und Verwendung der für das Laboratorium bestimmten Räume ergiebt sich aus den Grundrissen des Parterres *B* und des Souterrains *C* auf Taf. I.

Von der Hausflur *a* führen einige Stufen hinan zum Haupteingange des Laboratoriums *b*, und durch diesen auf den Corridor *c*, welcher die im Folgenden erwähnten Räume mit einander verbindet:

1) Das Arbeitscabinet *d* und das Privatlaboratorium *e* des Directors, letzteres mit einer geschlossenen Arbeitsstätte, Sandbad, Arbeitstischen u. s. w. versehen.

2) Das analytische Laboratorium *f*, 25½ Ellen lang, in der ersten Hälfte seiner Länge 9½ Ellen, in der zweiten 8 Ellen tief und wie die übrigen Haupträume des Parterres 9 Ellen hoch. Taf. II. giebt eine perspectivische Ansicht des Innern dieses Raumes. In der ersten Hälfte, welche von der zweiten nur durch einen offenen Bogen getrennt ist, befindet sich an der Corridorwand das System der geschlossenen Arbeitsstätten *gg*, welche im Wesentlichen nach dem Muster des Giessener Laboratoriums angelegt sind *) und sich nur in einigen Details von der dortigen Einrichtung unterscheiden. So wurde eine einfachere Construction der gusseisernen Säulen angewandt, deren jede nur aus einem Stücke besteht. Die Fenster verschieben sich in

*) Vgl. D. chemische Laboratorium der Ludwigs-Universität zu Giessen. Dargestellt von J. P. Hofmann. Nebst einem Vorworte von J. Liebig. Heidelberg 1842, bei Winter.

Falzen, welchen die erforderliche Tiefe durch an die Säulen angegossene Lappen gegeben wurde. Um die Anwendung des der Zerstörung so leicht unterworfenen Schmiedeeisens möglichst zu vermeiden, wurden die Fenster nicht von Eisen, sondern, wie alles übrige Mobiliar, von Eichenholz gefertigt und die Rahmen in der Art zum Auseinanderschrauben eingerichtet, dass jedes Fenster mit Leichtigkeit zwischen den Säulen herausgenommen werden kann. Die Schornsteinklappen mit ihren Zahnstangen u. s. w. sind von Kupfer gefertigt.

In der zweiten Hälfte befindet sich das Sandbad *h*, gleichfalls durch verschiebbare und in Gegengewichten hängende Fenster geschlossen und mit einem Trockenofen, nach Art des Beindorff'schen, verbunden. An den sieben, über 5 Fuss breiten, Fenstern sind die Arbeitsplätze der Prakticanten *ii* angebracht, deren jeder mit einem verschliessbaren Schranke versehen ist. Vor den Pfeilern befinden sich kleine Schränke *kk* mit aufwärts zu verschiebenden Glasthüren, zum Aufbewahren der hauptsächlichsten Reagentien, welche je zwei Prakticanten zu gemeinschaftlichem Gebrauche dienen. Unter jedem dieser Schränke befindet sich ein kupferner Wasserbehälter mit Hahn in der Höhe der Arbeitstische, welche hier nahe in der Breite des Wasserkastens rund ausgeschnitten sind. Diese Wasserkästen laufen auf messingenen Rollen, um sie leicht hervorziehen und füllen zu können. Der Abfluss des Wassers geschieht durch weite Porcellantrichter *ll*, unter denen in Schränken hölzerne Gefässe zur Aufnahme des Spülwassers aufgestellt sind, welche täglich entleert werden.

Die beiden grossen Mitteltafeln *mm* enthalten in den darin angebrachten Schränken eben so wie die Schränke *nn* die zu allgemeinem Gebrauche dienenden Apparate, Reagentien u. s. w. Auf den Schränken *nn* haben einige Wagen ihren Platz, so weit dieselben nicht im Privatlaboratorium des Directors und dem Instrumentenzimmer aufgestellt sind.

3) Das Auditorium *o*, 16 Ellen lang, 12½ E. tief und 9 E. hoch, mit ansteigenden Sitzreihen und einem grossen Experimentirtische *p*, worin pneumatische Wasser- und Quecksilberwannen und andere Einrichtungen angebracht sind. Hinter dem Experimentirtische befindet sich ein geschlossener Heerd, welcher durch eine eiserne Thüre mit dem Instrumentenzimmer in Verbin-

dung steht. Der Schrank *q* dient zur Aufbewahrung von Reagentien und kleinen Apparaten, welche in den Vorlesungen gebraucht werden. Die übrigen Schränke enthalten die Mineraliensammlung.

4) Das Instrumenten- und Präparatenzimmer *r*, mit Glasschränken zu beiden Seiten und einem zugleich als Tisch dienenden Schranke in der Mitte versehen.

5) Das technisch-pharmaceutische Laboratorium *s*, 10 Ellen lang und gleich tief, zur Anstellung von Versuchen verschiedener Art in grösserem Maassstabe dienend. Es enthält auf der rechten Seite unter einem weiten Rauchfange, der von einer gusseisernen Säule *t* getragen wird und nach oben durch eine gerade Wand verkleidet ist, einen Heerd *u*, worauf sich ein mit einer Esse in Verbindung stehender Glasschrank *v* für die Entwickelungen von Schwefelwasserstoffgas, ferner die Zugöfen *www* von verschiedener Grösse und ein Sefström'scher Gebläseofen *x* befinden, dessen Gebläse über dem Rauchfange hinter der Verkleidung liegt. Der übrige, von den Oefen nicht eingenommene Theil des Heerdes ist mit Sandsteinplatten belegt und dient zur Aufstellung von tragbaren Oefen und andern Apparaten. Nächst dem Fenster befindet sich ein Schrank *y* von gleicher Höhe mit dem Heerde, in welchem zwei Quecksilberwannen, besonders zu den Stickstoffbestimmungen dienend, angebracht sind. Dem Heerde gegenüber befinden sich verschiedene Kapellenöfen *zz* und ein Wasserbad *z'*, ein grosses Sandbad 1 u. s. w.

In der Mitte dieses Laboratoriums befindet sich eine grosse Tafel, unterhalb welcher der Boden durchbrochen ist, 2. In der Durchbrechung ist eine Versenkung angebracht, mittelst welcher aus dem Souterrain Brennmaterial u. s. w. heraufgehoben wird.

Zwischen den beiden nach dem Hofe zu gehenden Fenstern befindet sich eine Glasthüre, welche auf einen Altan führt, der dazu dient, Versuche, welche nicht ohne Belästigung oder Gefahr in geschlossenen Räumen vorgenommen werden können, im Freien anzustellen.

Dieses Laboratorium sowohl als das analytische können von dem Privatlaboratorium des Directors aus, durch Glasthüren und die gegenüber angebrachten Fenster vollständig übersehen werden.

An das pharmaceutisch-technische Laboratorium schliesst sich ein kleiner, durch ein Fenster erleuchteter Raum 3, in welchem das Wasserreservoir sich befindet. Durch eine metallene Pumpe 4 wird das Wasser aus dem Souterrain heraufgehoben. Das Reservoir ist mit mehreren Hähnen versehen, um das Wasser nach Bedürfniss mittelst bleierner, durch die Wand geführter Röhren nach den Kapellenfeuerungen oder andern Puncten, oder in das kupferne Becken leiten zu können, welches vor dem Reservoir angebracht und mit den zur Reinigung der Gefässe erforderlichen Tropfbretern u. s. w. umgeben ist.

Aus dem Raume für dieses Reservoir führt endlich eine Thür in das der Höhe nach in zwei Hälften getheilte Vorrathsbehältniss 5 für Materialien aller Art, Spiritus, Droguen u. s. w. Dasselbe enthält zugleich eine grosse Wage.

Das gewölbte Souterrain *C* ist eben so wie das Parterre durch einen Corridor 6 der Länge nach getheilt. Die nach dem Hofe zu liegenden Räume befinden sich, da das Terrain von der Strasse nach dem Hofe zu bedeutend abfällt, zu ebner Erde und sind mit auf den Hof führenden Thüren und grossen Fenstern versehen; die nach der Strasse zu gelegenen dagegen befinden sich zum grössten Theile unter der Erde und sind nur mit kleinen, nahe dem Gewölbe angebrachten Fenstern versehen, durch welche sie jedoch hinreichend erhellt werden.

Unter der Hausflur befindet sich ein mit doppeltem Gewölbe und doppeltem Verschlusse versehenes, mit Holz ausgeschaltes Eisbehältniss 7. 8 ist ein Behältniss mit grossem Wassertroge, welchem das Wasser durch die städtische Röhrenleitung zugeführt wird. Aus diesem Troge schöpft die unmittelbar darüber im Parterre befindliche Pumpe. Wird der Hahn der Zuleitung geschlossen, so steigt das Wasser durch eine Bleiröhre in den daneben befindlichen Raum 9, um hier das Kühlfass der Destillirblase 10 zu speisen. Dieser Raum enthält ausser der Destillirblase zwei mit gutziehenden Schornsteinen versehene, in die Mauernischen 11 eingelassene Heerde, nach Art der in dem neuen Göttinger Laboratorium eingerichteten. Der eine dieser Heerde ist mit eingemauertem Kessel und grosser Retortenfeuerung versehen, der andere, blos mit einer Sandsteinplatte bedeckt, dient zu Entwickelungen grösserer Mengen von Chlor, Schwefelwasserstoff u. s. w. Der Destillirblase gegenüber befinden sich

ein Kaliumofen 12, nach dem Vorschlage von Hofmann *) mit zwei Feuerungen versehen, und ein kleiner Röstofen 13. Die tiefen Fensterbrüstungen sind zu Arbeitsplätzen eingerichtet. In der Mitte des Raumes befindet sich die schon oben erwähnte Versenkung 14, welche durch eine Winde und Gegengewichte leicht von einer Person bewegt wird.

15 ist die Werkstatt, mit Glasblaserlampe, Drehbank, Hobelbank, Werktisch zu Metallarbeiten u. s. w. versehen, welche zugleich zum Aufenthalte des Aufwärters dient.

16 enthält die Vorräthe von Glas, Porcellan, Tiegeln u. s. w., 17, 18—20 Keller, Holz- und Kohlenräume.

So viel über die äusseren Einrichtungen.

Was die Benutzung des Institutes anlangt, so ist sein nächster Zweck der, hiesigen Studirenden, welche sich den Naturwissenschaften, der Medicin, Pharmacie, den Cameralwissenschaften u. s. w. widmen, Gelegenheit zu praktisch-chemischen Uebungen zu geben. Es wird die Benutzung des Laboratoriums aber auch unter gewissen Bedingungen Nichtinscribirten, Technikern u. s. w., zu ihrer Ausbildung in der Wissenschaft offen stehen.

Bei dieser Gelegenheit sei es gestattet, einige Worte über das Studium der Chemie im Allgemeinen beizufügen und auf gewisse Eigenthümlichkeiten desselben hinzuweisen, welche der Berücksichtigung der Studirenden nicht genug empfohlen werden können. Die Chemie hat gegenwärtig eine Ausdehnung erlangt, welche es unmöglich macht, eine nur einigermaassen gründliche Kenntniss derselben ohne ein ernstes und anhaltendes Studium und ohne praktische Beschäftigung mit ihr zu erlangen. Die Erfahrung lehrt aber, dass die Aneignung der praktischen Fähigkeiten, welche einen der wesentlichsten Theile des Studiums ausmacht, viel leichter erlangt wird, wenn der Studirende eine gewisse Zeit hindurch ohne wesentliche Unterbrechung sich den Arbeiten im Laboratorium widmet, als wenn dieselben, wie es gewöhnlich geschieht, auf eine längere Zeit hinaus zwischen anderweite Studien vertheilt werden. Es ist deshalb den Studirenden, die eine gewisse Vertrautheit mit der Chemie zu erwerben gedenken, anzurathen, sich einige Zeit hindurch, mindestens ein Semester, vorzugsweise,

*) Vgl. die oben angef. Beschreibung des Giessener Laboratoriums.

wo nicht ausschliesslich, mit ihr zu beschäftigen. Ein solches Verfahren kann bei der Mannigfaltigkeit und Vielseitigkeit, welche die Beschäftigung mit der Chemie, namentlich im Laboratorium, darbietet, in keinem Falle die Nachtheile herbeiführen, welche man gewöhnlich von der ausschliesslichen Beschäftigung mit einem einzigen wissenschaftlichen Gegenstande befürchtet, während es andererseits Vortheile darbietet, welche bei einer Vertheilung der praktisch-chemischen Arbeiten auf eine längere Zeit hinaus und beständiger Unterbrechung derselben auf keine Weise zu erlangen sind.

Es handelt sich bei dem Studium der Chemie nicht blos um Erwerbung wissenschaftlicher Kenntnisse, sondern zugleich um die Erlangung gewisser praktischer Fertigkeiten, Gewöhnung an die leichte und richtige Ausführung vieler mechanischer Operationen, und diese können, wie alle Fertigkeiten, kaum anders als bei möglichst wenig unterbrochener Uebung erworben werden.

Es handelt sich bei den Arbeiten im Laboratorium sehr oft um die Ausführung langwieriger Operationen, um eine Reihe von zusammenhängenden Versuchen, die entweder ihrer Natur nach eine Unterbrechung gar nicht gestatten, oder wenigstens bei beständiger Unterbrechung von dem Anfänger nur sehr schwer in ihrem Zusammenhange behalten werden. Dazu gewinnt derjenige, welcher das Laboratorium während einer längeren Zeit ununterbrochen besucht, den Vortheil, fortwährend Zeuge der Arbeiten der um und neben ihm Beschäftigten zu sein und dadurch in verhältnissmässig kurzer Zeit eine Summe von Anschauungen und Erfahrungen zu sammeln, welche bei unterbrochener Theilnahme an den praktischen Arbeiten für ihn verloren gehen muss und welche er durch eigene Erfahrung nur erst in sehr langer Zeit einzusammeln im Stande sein würde.

Allerdings können die Zwecke, welche bei dem Studium der Chemie von den Studirenden verfolgt werden, sehr verschieden sein. Während sie dem einen Hauptstudium ist, soll sie dem andern nur untergeordnete Hülfswissenschaft sein; während der eine in ihr nur die wissenschaftliche Wahrheit sucht, wird der andere die Anwendungen ihrer Lehren auf andere Zweige der Wissenschaft oder auf Künste und Gewerbe vorzugsweise in's Auge fassen. Wie verschieden indessen auch diese Zwecke, diese Richtungen sein mögen, die Art des Studiums der Wissen-

schaft wird doch für Alle dieselbe bleiben müssen. Wir wollen einige Belege für diese Behauptung beibringen.

Die chemischen Vorlesungen, mit deren Besuch das Studium der Chemie beginnen muss, können füglich nicht mehr als die Resultate chemischer Forschungen geben; hinsichtlich der Methoden, durch welche die Thatsachen der Wissenschaft gewonnen worden sind, müssen sie sich auf einige Andeutungen beschränken. Einsicht in das Wesen dieser Methoden, ihre Anwendbarkeit, den Grad ihrer Sicherheit und damit die Data zur Beurtheilung chemischer Arbeiten, sie können nur durch die Erfahrung im Laboratorium erlangt werden. Dass aber eine Einsicht, ein Urtheil dieser Art jedem, der durch sein Hauptstudium auf die Resultate chemischer Forschungen hingewiesen ist, nothwendig sei, wird gewiss Niemand bezweifeln.

Der Gewinn, welcher in dieser Beziehung aus der Beschäftigung mit der praktischen Chemie erwächst, ist der allgemeinste. Er führt in seinem Gefolge einen andern mit sich, der nicht hoch genug angeschlagen werden kann, die Uebung im Beobachten, die Schärfung des Urtheils über materielle Vorgänge überhaupt, die wohl nirgends so vielgestaltig sich dem Blicke darlegen als bei den Operationen des Chemikers. Ein wohlbenutztes Semester wird den Meisten genügen müssen, die hier angedeuteten Vortheile sich anzueignen.

Einen grossen Schritt weiter hat derjenige zu thun, welcher von seinen chemischen Kenntnissen und Erfahrungen Anwendung zu bestimmten Zwecken zu machen gedenkt; der Arzt, welcher sie auf physiologische, pathologische und toxikologische Untersuchungen anzuwenden und den Namen eines Physikers nicht blos zu führen, sondern zu verdienen gedenkt; der Pharmaceut, dessen Kunst ihrem wesentlichsten Theile nach eine Anwendung der Chemie ist; der Techniker endlich, welcher eine klare Einsicht in das Wesen seiner Processe und darin die Mittel zu ihrer Vervollkommnung sucht. Den sichersten Weg dazu wird auch er sich im Laboratorium bahnen, nicht im Suchen nach dem unmittelbar praktisch Anwendbaren, sondern in der Erwerbung der Fähigkeit, eine Untersuchung zu führen, um auf wissenschaftlichem Wege, nicht durch Zufall, zu den gesuchten Resultaten zu gelangen. Hat er nur zuerst gelernt, die Frage zu stellen, so wird er bald lernen, die Antwort zu finden.

Um in dem hier angedeuteten Sinne das Laboratorium so vollständig als möglich seinem Zwecke entsprechen zu lassen, wird dasselbe täglich 7 Stunden lang den Prakticanten geöffnet sein. Die Bedingungen der Theilnahme an den praktischen Uebungen ergeben sich aus folgender auszugsweiser Mittheilung der Gesetze des Instituts.

§. 1. Die praktischen Arbeiten finden an den Wochentagen von 9 Uhr Morgens bis 4 Uhr Nachmittags statt, mit Ausnahme des Sonnabends, dessen Nachmittagsstunden zur Reinigung des Laboratoriums bestimmt sind.

§. 2. Jeder der Prakticanten erhält seinen bestimmten und, so weit es die Zahl der Theilnehmer gestattet, mit verschliessbarem Schranke versehenen Arbeitsplatz, zur Aufbewahrung der zu seinem besondern Gebrauche dienenden kleinen Apparate u. s. w. Die Vertheilung der Arbeitsplätze geschieht nach der Reihenfolge der Anmeldungen, so dass die zuerst sich Meldenden die Wahl unter den vorhandenen freien Plätzen haben. Wer seinen Arbeitsplatz im nächsten Semester zu behalten wünscht, hat diess am Schlusse des laufenden anzuzeigen.

§. 3. Jedem Prakticanten wird ein bestimmtes Inventarium an Lampen, Gläsern, Trichtern u. s. w. übergeben, für dessen Instandhaltung er zu sorgen hat. Die grösseren, zu allgemeinem Gebrauche dienenden Gläser, Schalen und andere Utensilien werden vom Assistenten ausgeliefert und an diesen zurückgegeben. Für genaue Gewichte, Löthrohr und Platinblech haben die Prakticanten selbst zu sorgen.

§. 4. Das Laboratorium liefert die zur Darstellung der Präparate, zur Anstellung der Analysen u. s. w. nöthigen Reagentien und Materialien und trägt den Verlust der Gefässe in solchen Fällen, wo derselbe durch die Operation unvermeidlich ist. Dagegen sind alle Präparate, wozu das Laboratorium die Materialien geliefert hat, Eigenthum des Instituts.

§. 5. Bei speciellen wissenschaftlichen Untersuchungen ist sowohl der in Untersuchung genommene Stoff, als das zur Darstellung, Reinigung und Analyse erforderliche Material, sobald es in grösseren Mengen gebraucht wird, von dem Prakticanten selbst anzuschaffen.

§. 6. *Schonung* der zum allgemeinen Gebrauche dienenden Apparate, *Vermeidung unnöthiger Verschwendung* an Brennmaterial, Reagentien u. s. w., so wie *Reinlichkeit* und *Ordnung* werden den Herren Prakticanten zur besonderen Pflicht gemacht.

Das Honorar für einen halbjährigen praktischen Cursus vom gesetzlichen Anfange bis zum Schlusse der Vorlesungen des Semesters beträgt 20 Thaler.

XII.

Untersuchungen über die Zirkonerde.

Von

R. Hermann.

Die Veranlassung zu nachstehender Arbeit war der Wunsch, mich durch eigene Beobachtungen über die Eigenschaften dieser seltenen Erde zu belehren. Es würde mich freuen, wenn es mir bei dieser Gelegenheit gelungen wäre, einige noch wenig bekannte Verbindungen derselben näher erforscht und dadurch der Wissenschaft einen kleinen Dienst geleistet zu haben.

Darstellung der Zirkonerde.

Man benutzt zur Darstellung der Zirkonerde gewöhnlich Zirkone oder Hyacinthe. Wenn man die schönen grossen reinen Zirkone vom Ilmengebirge zu seiner Disposition hat, so ist die Darstellung dieser Erde sehr einfach. Das einzige, was man zu beachten hat, ist, das Mineral sorgfältig zu pulvern und zu schlämmen. Das Zirkonpulver wird mit seiner vierfachen Menge Natronhydrat zusammengeschmolzen und gut durchgeglüht. Die geglühte Masse wird zerrieben, in Salzsäure gelöst und die klare Flüssigkeit von dem noch unzersetzten Minerale abgegossen. Die salzsaure Lösung wird bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft und das Lösliche wieder in mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgenommen. Hierbei bleibt Kieselerde ungelöst. Die filtrirte Flüssigkeit versetze man mit Ammoniak. Hierbei fällt Zirkonhydrat, welches nur durch eine sehr geringe Menge Thon-

erde und Eisenoxyd verunreinigt ist. Man wasche dasselbe gut aus, löse es noch feucht in Salzsäure und verdunste die salzsaure Lösung zum Krystallisiren. Hierbei erhält man sternförmig gruppirte Nadeln von basisch-salzsaurer Zirkonerde. Man wasche dieselben mit etwas Weingeist, löse sie von Neuem in Wasser und krystallisire sie zum zweiten Male. Hierbei erhält man gewöhnlich schon ganz weisse reine Krystalle von halbsalzsaurer Zirkonerde.

Hat man es jedoch mit weniger reinen Zirkonen oder mit Hyacinthen zu thun, so glückt es nicht, durch blosses Umkrystallisiren, ohne bedeutenden Verlust, reine Krystalle von salzsaurer Zirkonerde zu erhalten. In diesem Falle thut man am besten, die von der Kieselerde getrennte Flüssigkeit statt mit Ammoniak mit Krystallen von schwefelsaurem Kali im Ueberschusse zu versetzen und mit denselben die Flüssigkeit unter stetem Umrühren zum Kochen zu bringen. Die mit schwefelsaurem Kali gesättigte Flüssigkeit giesse man noch heiss von dem ungelösten schwefelsauren Kali ab und lasse sie erkalten. Hierbei scheidet sich sechsfach-basische schwefelsaure Zirkonerde als ein weisser flockiger Niederschlag ab. Die klare Flüssigkeit enthält gewöhnlich noch viel Zirkonerde. Man versetze sie so weit mit kohlensaurem Kali, dass nur noch ein sehr geringer Ueberschuss von Säure bemerkbar bleibt, sättige die Flüssigkeit abermals kochend mit schwefelsaurem Kali und lasse wieder erkalten. Hierbei erhält man eine neue Portion von basisch-schwefelsaurer Zirkonerde. Diese schmelze man mit ihrer doppelten Menge Natronhydrat, ziehe das Lösliche zuerst mit Wasser aus, löse die ungelöst gebliebene Zirkonerde in Salzsäure, fälle durch Ammoniak, löse das gut ausgewaschene Hydrat in Salzsäure und lasse mehrere Male krystallisiren.

Wöhler hat vorgeschlagen, zur Darstellung von Zirkonerde das Chlorzirkonium zu verwenden, welches erhalten wird, wenn man ein Gemenge von Zirkon und Kohle in einem Strome von Chlorgas glüht. Diese Methode ist ganz vortrefflich zur Darstellung von Chlorzirkonium, weil sie der Mühe überhebt, zuerst Zirkonerde aus den Zirkonen abzuscheiden; aber zur Darstellung von Zirkonerde schien sie mir weniger praktisch zu sein als die vorgehend beschriebenen Verfahrungsarten.

Zur Trennung der Zirkonerde von Eisenoxyd, mit dem sie am hartnäckigsten verunreinigt bleibt, hat Berthier vorge-

schlagen, Lösungen von eisenhaltiger salzsaurer Zirkonerde mit schwefligsaurem Ammoniak zu versetzen und die Zirkonerde durch Kochen zu fällen. Bei der Wiederholung dieser Methode erhielt ich eine durch Eisenoxyd gelb gefärbte Zirkonerde.

Atomgewicht der Zirkonerde.

Ehe sich etwas über das Atomgewicht der Zirkonerde sagen lässt, muss man mit sich über die Frage im Reinen sein: Ist die Zirkonerde nach der Formel Ṙ oder R̈ zusammengesetzt? Berzelius, geleitet durch Analogien in der Zusammensetzung von Fluorzirkonium-Kalium, Fluoraluminium-Kalium und Fluoreisen-Kalium, hält die Zirkonerde für Żr. Ich werde mich dieser Ansicht anschliessen, theils aus Vertrauen zu Berzelius's Meisterblick, theils wegen beachtenswerther gemeinschaftlicher Eigenschaften von Chlor- und Fluor-Verbindungen mit Erdmetallen. Alle nach der Formel R Cl_3 zusammengesetzten Verbindungen von Erdmetallen mit Chlor sind nämlich flüchtig, alle nach der Formel R Cl zusammengesetzten dagegen feuerbeständig. Hiervon würde nur Th Cl eine Ausnahme machen. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass es mit demselben eine ähnliche Bewandtniss habe, wie mit Y Cl, welches man ebenfalls für flüchtig hielt, von dem aber Rose bewies, dass der flüchtige Theil Be Cl_3 sei. Eben so sind alle nach der Formel R Fl zusammengesetzten Fluor-Verbindungen von Erdmetallen in Wasser unlöslich, die nach der Formel R Fl_3 zusammengesetzten dagegen in Wasser löslich.

Da nun Chlorzirkonium flüchtig und Fluorzirkonium löslich ist, so halte ich sie nach den Formeln Żr Cl_3 und Żr Fl_3 zusammengesetzt; folglich besteht die ihnen proportionale Zirkonerde aus Żr.

100 Theile Chlorzirkonium (Żr Cl_3), bereitet durch Glühen eines Gemenges von Zirkonerde, aus Zirkon vom Ilmengebirge, und Kohle in Chlorgas, bestanden aus:

Zirkonium	38,50
Chlor	61,50
	100,00.

Hiernach beträgt das Atomgewicht des Zirkoniums: 831,30 und das der Zirkonerde: 1131,30.

100 Theile halbsalzsaure Zirkonerde (2 $\ddot{Z}r$ + 3 $\dot{C}l$ $\dot{H}$) aus Zirkon vom Ilmengebirge bestanden aus:

Zirkonerde	62,456
Salzsäure	37,544
	100,000.

Hiernach beträgt das Atomgewicht der Zirkonerde: 1135,65.

100 Theile halbsalzsaure Zirkonerde aus Hyacinthen von Ceylon bestanden aus:

Zirkonerde	62,780
Salzsäure	37,220
	100,000.

Hiernach beträgt das Atomgewicht der Zirkonerde: 1151,40.

Im Mittel würde also das Atomgewicht der Zirkonerde nach diesen Versuchen betragen haben: 1139,45.

Nach den Versuchen von Berzelius sättigten 100 Theile Schwefelsäure 75,74 bis 75,96 Theile Zirkonerde, wonach ihr Atomgewicht zwischen 1138,73 und 1142,04 geschwankt hätte. Bekanntlich erhielt Berzelius als Mittelzahl für Zirkonerde aus Hyacinthen 1140,40.

Ich werde den nachfolgenden Berechnungen die von Berzelius gefundene Zahl zu Grunde legen.

Zirkonium (Zr).

Durch Glühen eines Gemenges von Fluorzirkonium-Kalium und Kalium unter Abschluss von Luft. Schwarzes, graphitähnliches Pulver, die Elektricität nicht leitend. Berzelius.

Zirkonerde ($\ddot{Z}r$).

Durch Glühen von Zirkonhydrat, kohlensaurer oder salpetersaurer Zirkonerde. Perlmutterglänzende, perlfarbene, durchscheinende, harte, rauh anzufühlende Klumpen..

Die Zirkonerde hat grosse Verwandtschaft zu Modersubstanzen, einigen Metalloxyden und Alkalien. Wenn man dieselbe aus ihrer Verbindung mit Ammoniak niederschlägt, so nimmt sie gewöhnlich aus dem Wasser und den Reagentien Modersubstanzen auf, wodurch das Zirkonhydrat nach dem Trocknen gelblich ge-

färbt erscheint, beim Erhitzen schwarz wird, sich aber bald unter eigenthümlicher Feuererscheinung weiss brennt. Enthielt die Flüssigkeit, aus der die Zirkonerde gefällt wurde, in Ammoniak lösliche Metalloxyde, wie Kupferoxyd, Silberoxyd u. s. w., so verbindet sich die Zirkonerde mit einer geringen Menge derselben, die ihr dann nicht durch überschüssiges Ammoniak entzogen werden. Kupferhaltige Zirkonerde erscheint nach dem Glühen grün, silberhaltige schwarz gefärbt. Fällt man die Zirkonerde aus ihren Verbindungen durch ätzende oder kohlensaure Alkalien, so nimmt sie einige Procente Alkali auf, die nicht durch Waschen mit Wasser entfernt werden können.

Kalihaltige Zirkonerde.

Durch Fällen von Zirkonerde mit Aetzkali oder kohlensaurem Kali und Glühen. Sie bestand aus:

Zirkonerde	96,89
Kali	3,11
	100,00.

Alkalihaltige Zirkonerde unterscheidet sich von reiner Zirkonerde schon durch ihr Ansehen. Sie ist weisser, weniger durchscheinend und matter als reine Zirkonerde. Auch zeigt sie beim Glühen ihres Hydrats nicht die der reinen Zirkonerde eigenthümliche Feuererscheinung.

Aus diesen Thatsachen folgt, dass zur Darstellung reiner Zirkonerde durchaus erforderlich sei, dieselbe durch Ammoniak niederzuschlagen.

Reine sowohl als alkalihaltige Zirkonerde ist im geglühten Zustande unlöslich in schwächeren Säuren. Dagegen wird sie gelöst, wenn man sie im feingepulverten Zustande mit einem Gemisch aus gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser im Ueberschuss übergiesst und die überschüssige Säure abdampft. Grössere Mengen von Zirkonerde lösen sich leichter und vollständiger in Schwefelsäure, wegen höherer und leichterer Steigerung der Temperatur des Gemisches, als geringe Mengen. Um auch diese schnell zu lösen, habe ich es bequem gefunden, der Schwefelsäure etwas schwefelsaures Natron zuzusetzen und dadurch die Temperatur der Mischung bis zum anfangenden Glühen zu steigern.

Die Zirkonerde ist unlöslich in überschüssigen Aetzalkalien.

Die Zusammensetzung der Zirkonerde ergiebt sich aus der des Chlorzirkoniums, wie folgt. Chlorzirkonium bestand aus:

Zirkonium	38,50
Chlor	61,50
	100,00.

Ersetzt man das Chlor durch Sauerstoff, so erhält man als Zusammensetzung der Zirkonerde:

Zirkonium	38,50
Sauerstoff	13,89
	52,39

oder für 100 Theile:

Zirkonium	73,48
Sauerstoff	26,52
	100,00.

Mithin:

		für 100 Theile.
$\ddot{Z}r$ =	840,40	73,69
3 O =	300,00	26,31
$\ddot{Z}r$ =	1140,40	100,00.

Zirkonhydrat.

Durch Fällen von Zirkonsalzen mit Aetz-Ammoniak. Weisse, durchscheinende, sich leicht an die Wände der Gefässe anhängende Klumpen. Nach dem Trocknen stellt das Zirkonhydrat gewöhnlich gelblich gefärbte, durchscheinende, glasartige, rauh anzufühlende Stücke dar.

Einfach-Zirkonhydrat.

Durch Trocknen bei 14° R. über Schwefelsäure.

Zirkonerde	77,11
Wasser	22,89
	100,00

oder:

		berechnet.
$\ddot{Z}r$ =	1140,40	77,17
3 $\dot{H}$ =	337,50	22,83
$\ddot{Z}r\,\dot{H}_3$ =	1477,90	100,00.

Die Angaben der Chemiker über die Zusammensetzung des Zirkonhydrats sind sehr abweichend. Klaproth fand darin 33,3 p. C., Davy 20 p. C., Berzelius 12,89 p. C. Wasser. Der Grund dieser Differenzen liegt offenbar darin, dass die genannten Chemiker das Hydrat bei verschiedener Temperatur trockneten. Ich vermuthe, dass Klaproth dasselbe blos lufttrocken untersuchte; Davy dagegen mag es bei einer Temperatur von 40—50° R. getrocknet haben. Bei dieser Temperatur getrocknete Hydrate enthielten nach meinen Versuchen 20 bis 27 p. C. Wasser. Berzelius hat dagegen beim Trocknen offenbar höhere Wärmegrade angewandt. Das von ihm untersuchte Hydrat entspricht der Formel:

$2\,\ddot{Z}r$	= 2280,80	87,11
$3\,\ddot{H}$	= 337,50	12,89
$2\,\ddot{Z}r + 3\,\ddot{H}$	= 2618,30	100,00.

Es ist also Halb-Zirkonhydrat.

Kohlensaure Zirkonerde.

Wenn man zu einer Auflösung eines neutralen Zirkonsalzes eine Auflösung eines einfach-kohlensauren Alkali's setzt, so bemerkt man folgende Erscheinungen. Die ersten Portionen Alkali bringen keine Veränderung in der Flüssigkeit hervor, bei mehr Zusatz fängt Kohlensäure an sich unter Brausen zu entwickeln. Das Alkali des kohlensauren Salzes bemächtigt sich nämlich eines Theiles der Säure des Zirkonsalzes und erzeugt ein lösliches basisches Zirkonsalz und freie Kohlensäure. Bei mehr Zusatz von kohlensaurem Alkali fängt die Flüssigkeit an trübe zu werden, unter Ausscheidung von sechsfach-basischer kohlensaurer Zirkonerde. Dieser Niederschlag vermehrt sich so lange, bis alle Zirkonerde ausgeschieden ist. Fährt man auch jetzt noch mit dem Zusatz von kohlensaurem Alkali fort, so löst sich der Niederschlag allmählig wieder auf, und nach Zusatz von ungefähr der doppelten Menge Alkali, als zur Fällung der kohlensauren Zirkonerde nöthig war, ist die Flüssigkeit wieder vollkommen klar. Hierbei erzeugt sich also ein lösliches Doppelsalz von sechsfach-basischer kohlensaurer Zirkonerde mit wahrscheinlich doppelt-kohlensaurem Alkali, vielleicht nach der Formel: $\ddot{Z}r_2\,\dot{C} + \dot{R}\,\dot{C}_2$. Diese Erscheinungen bleiben gleich, man mag einfach-, andert-

halbfach-oder doppelt-kohlensaure Alkalien anwenden, indem sich in allen Fällen aus der frei werdenden Kohlensäure die zur Bildung der Doppelsalze nöthige Menge von Bicarbonaten in der Flüssigkeit erzeugen können. Eben so ist es zur vollständigen Lösung der kohlensauren Zirkonerde gleichgültig, ob man Kali-, Natron- oder Ammoniak-Carbonate anwandte. Ist jedoch das Zirkonsalz nicht ganz rein, enthielt die Zirkonerde, wenn auch nur einige Procente, Thonerde, Titansäure u. s. w., so löst sich der Niederschlag in dem überschüssigen kohlensauren Alkali nur in sehr unbedeutendem Grade auf. Dieser Umstand verhindert in den meisten Fällen, das sonst so ausgezeichnete Verhalten der kohlensauren Zirkonerde gegen kohlensaure Alkalien zu analytischen Zwecken benutzen zu können.

Zirkonhydrat löst sich, auch im frisch gefällten Zustande, nicht in kohlensauren Alkalien.

Die sechsfach-basische kohlensaure Zirkonerde stellt im frisch gefällten Zustande einen weissen flockigen Niederschlag dar, der beim Trocknen weisse zusammenhängende Stücke bildet. Die Verwandtschaft der Kohlensäure zur Zirkonerde ist ausserordentlich schwach. Wenn man die noch feuchte kohlensaure Zirkonerde mit kochendem Wasser übergiesst, so entweicht die Kohlensäure unter Brausen, eben so verliert sie einen Theil ihrer Kohlensäure beim Trocknen in der Wärme und ganz vollständig in schwacher Glühhitze. Um also trockne sechsfach-basische kohlensaure Zirkonerde zu erhalten, ist es nöthig, dieselbe mit kaltem Wasser auszuwaschen und zuerst an der Luft, zuletzt über Schwefelsäure bei 14° R. austrocknen zu lassen.

So dargestellte kohlensaure Zirkonerde bestand aus:

Zirkonerde	70,84
Kohlensäure	8,13
Wasser	21,03
	100,00

oder aus:

		berechnet.
$2\,\dot{Z}r$	= 2280,8	70,60
$1\,\dot{C}$	= 275,0	8,51
$6\,\dot{H}$	= 675,0	20,89
$\dot{Z}r_2\,\dot{C} + 6\,\dot{H}$	= 3230,8	100,00.

Klaproth und Vauquelin fanden die Zusammensetzung der kohlensauren Zirkonerde zu:

	Klaproth.	Vauquelin.
Zirkonerde	51,5	55,5
Kohlensäure	7,0	44,5
Wasser	41,5	
	100,0	100,0.

Es ist augenscheinlich, dass die genannten Chemiker blos lufttrockne, also nicht über Schwefelsäure ausgetrocknete kohlensaure Zirkonerde unter Händen hatten. Klaproth's Analyse nähert sich der Formel: $\ddot{Z}r_2\,\ddot{C} + 18\,\dot{H}$.

Phosphorsaure Zirkonerde.

Wenn man eine Auflösung eines Zirkonsalzes mit freier Phosphorsäure versetzt, so scheidet sich halbphosphorsaure Zirkonerde als ein schleimiger, durchscheinender, der Thonerde ähnlicher Niederschlag ab, der zu einer durchscheinenden, dem Zirkonhydrat ähnlichen Masse austrocknet. Die phosphorsaure Zirkonerde ist in der freien Säure nicht ganz unlöslich, denn man erhält aus der sauren Flüssigkeit, aus welcher die phosphorsaure Zirkonerde durch freie Phosphorsäure abgeschieden wurde, durch Ammoniak einen nicht unbeträchtlichen Niederschlag von phosphorsaurer Zirkonerde. Neutrale phosphorsaure Alkalien erzeugen mit Zirkonsalz dieselbe Verbindung wie freie Phosphorsäure.

Die aus halbsalzsaurer Zirkonerde durch einfach-phosphorsaures Ammoniak gefällte phosphorsaure Zirkonerde bestand aus:

Zirkonerde	45,78
Phosphorsäure	54,22
	100,00,

mithin aus:

		berechnet.
$2\,\ddot{Z}r$	= 2280,80	46,00
$3\,\ddot{P}$	= 2676,84	54,00
$\ddot{Z}r_2\,\ddot{P}_3$	= 4957,64	100,00.

Schwefelsaure Zirkonerde.

Die Verbindungen der Zirkonerde mit Schwefelsäure sind schon von Berzelius bearbeitet worden. Ich habe deshalb

blos die sechsfach-basische schwefelsaure Zirkonerde näher untersucht und werde die anderen Verbindungen nur des Zusammenhanges wegen hier anführen.

a) Einfach-schwefelsaure Zirkonerde.

Durch Lösen von Zirkonerde in überschüssiger Schwefelsäure und Abdunsten der überschüssigen Säure bei einer Temperatur, welche Glühhitze nicht erreichen darf. In Wasser leicht lösliches, aus concentrirter Schwefelsäure krystallisirendes Salz.

		berechnet.	Berzelius.
$\ddot{Z}r$	= 1140,40	43,13	43,13
3 $\ddot{S}$	= 1503,48	56,87	56,87
$\ddot{Z}r\,\ddot{S}_3$	= 2643,88	100,00	100,00.

Das Salz verliert in der Hitze leicht einen Theil seiner Säure. Eine anfangender Rothglühhitze ganz kurze Zeit ausgesetzte Probe gab mir:

Zirkonerde	45,31
Schwefelsäure	54,69
	100,00.

Das Salz hatte also offenbar schon einen Theil seiner Säure abgegeben.

b) Doppelt-basische schwefelsaure Zirkonerde.

Durch Sättigen von a mit Zirkonhydrat. In Wasser lösliche unkrystallisirbare, gummiartige Salzmasse.

			Berzelius.
2 $\ddot{Z}r$	= 2280,80	60,27	60,27
3 $\ddot{S}$	= 1503,48	39,73	39,73
$\ddot{Z}r_2\,\ddot{S}_3$	= 3784,28	100,00	100,00.

c) Dreifach-basische schwefelsaure Zirkonerde.

Durch Verdünnen der Auflösung von b mit vielem Wasser. Weisse Flocken, nicht löslich in Wasser, löslich in Salzsäure.

			Berzelius.
3 $\ddot{Z}r$	= 3421,20	69,47	69,47
3 $\ddot{S}$	= 1503,48	30,53	30,53
$\ddot{Z}r_3\,\ddot{S}_3$	= 4924,68	100,00	100,00.

d) Sechsfach-basische schwefelsaure Zirkonerde.

Durch Vermischen einer concentrirten Lösung eines Zirkonsalzes mit einer kochend bereiteten concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali. Beim Erkalten der Mischung scheidet sich sechsfach-basische schwefelsaure Zirkonerde als ein flockiger weisser Niederschlag ab, der zu weissen zusammenhängenden Stücken austrocknet. Die sechsfach-basische schwefelsaure Zirkonerde ist unlöslich in einer Lösung von schwefelsaurem Kali; dagegen wird sie in nicht ganz unbeträchtlicher Menge gelöst, wenn man sie auf dem Filter mit reinem Wasser auswäscht. In diesem Falle erzeugt sich ein lösliches Zirkonsalz mit mehr Säure, und auf dem Filter bleibt eine noch basischere Verbindung. Das Salz bestand aus:

		berechnet.	gefunden.
6 $\ddot{Z}r$	= 6842,40	81,99	81,55
3 $\ddot{S}$	= 1503,48	18,01	18,45
$\ddot{Z}r_6\ddot{S}_3$	= 8345,88	100,00	100,00.

Die Entstehung dieser Verbindung beruht auf der Neigung des schwefelsauren Kali's, saures, und auf der der Zirkonerde, basisches Salz zu bilden. Die sechsfach-basische schwefelsaure Zirkonerde enthält, wenn sie vermittelst schwefelsauren Kali's dargestellt worden war, eine geringe Menge schwefelsaures Kali, dasselbe gehört aber nicht wesentlich zur Mischung dieses Salzes. Seine Quantität ist nicht grösser als die aequivalenten Kali-Mengen im Zirkonhydrat und in der sechsfach-basischen kohlensauren Zirkonerde, wenn dieselben durch Kalisalze niedergeschlagen worden waren.

Schwefligsaure Zirkonerde.

Lösungen von Zirkonsalzen verhalten sich zu schwefligsaurem Ammoniak ganz so wie gegen kohlensaures Ammoniak. Wenn man Lösungen beider Salze zusammen mischt, so entsteht anfänglich ein Niederschlag von basisch-schwefligsaurer Zirkonerde. Bei mehr Zusatz von schwefligsaurem Ammoniak löst sich dieser Niederschlag wieder auf. Beim Kochen dieser Lösung entweicht schweflige Säure, und Zirkonhydrat wird abgeschieden. Bemerkenswerth ist es noch, dass die Auflösung von schwefligsaurer Zirkonerde in schwefligsaurem Ammoniak nicht durch Aetz-Alka-

lien zersetzt wird; die Flüssigkeit bleibt nach Zusatz derselben so klar wie zuvor. Enthielt die Zirkonerde Eisenoxyd, so wird auch dieses durch das schwefligsaure Ammoniak anfänglich gemeinschaftlich mit der Zirkonerde gefällt und bei mehr Zusatz mit der Zirkonerde wieder gelöst. Beim Kochen dieser Lösung fällt eisenoxydhaltiges Zirkonhydrat nieder. In schwefligsaurem Ammoniak gelöst, wird das Eisenoxyd von der Zirkonerde durch Aetz-Alkalien nicht getrennt, beide bleiben gemeinschaftlich in der Lösung. Das schwefligsaure Ammoniak verhindert also, ähnlich vielen organischen Stoffen, die Fällung der Zirkonerde und des Eisenoxyds durch Aetz-Alkalien. Dagegen wird aus dieser Lösung das Eisen durch hydrothionsaure Salze als Schwefeleisen niedergeschlagen.

Chlorzirkonium.

Durch Glühen eines Gemenges von Zirkonerde oder Zirkonpulver mit Kohle in einem Strome von trocknem Chlorgase. Zur Darstellung des Chlorzirkoniums bedient man sich gewöhnlich eines Porcellanrohrs, welches zur Hälfte mit obigem Gemenge angefüllt, mit einem Chlorentwickelungs-Apparat in Verbindung gebracht und durch glühende Kohlen zu mässiger Glühhitze gebracht wird. Das Chlorzirkonium sublimirt sich an dem kühleren Ende des Rohrs und muss von Zeit zu Zeit abgestossen werden.

Weisse, an der Luft rauchende Salzmasse. Auf der Zunge bringt das Chlorzirkonium ein Gefühl hervor wie glühendes Metall. In Wasser geworfen, zischt es wie glühendes Eisen und löst sich leicht und vollständig auf. Bei der Verdampfung dieser Lösung entweicht die Hälfte der Salzsäure; zuletzt krystallisirt halbsalzsaure Zirkonerde.

Das Chlorzirkonium bestand aus:

Zirkonium		38,50
Chlor		61,50
		100,00

oder aus:

		berechnet.
Zr =	840,40	38,75
3 Cl =	1327,95	61,25
$Zr Cl_3$ =	2168,35	100,00.

Doppelt-basische oder halbsalzsaure Zirkonerde.

1) Durch Lösen von Chlorzirkonium in Wasser und Verdampfen der frei werdenden Salzsäure. 2) Durch Lösen von Zirkonhydrat in überschüssiger Salzsäure und Abdampfen. In beiden Fällen krystallisirt dieselbe Verbindung. Man hat dieselbe bisher fälschlich für neutrale oder einfach-salzsaure Zirkonerde gehalten, die gar nicht existirt, indem beim Lösen von Chlorzirkonium in Wasser und Abdampfen die Hälfte der Salzsäure weggeht.

Die halbsalzsaure Zirkonerde krystallisirt leicht in weissen, seidenglänzenden, gewöhnlich sternförmig gruppirten Prismen. Diese sind leicht löslich in Wasser und Weingeist. Die Lösungen haben einen herben, lange anhaltenden zusammenziehenden Geschmack.

Das hypothetisch trockne Salz bestand aus:

	Aus Zirkonerde aus Zirkonen vom Ilmengebirge.	Aus Zirkonerde aus Hyacinthen von Ceylon.
Zirkonerde	62,456	62,78
Salzsäure	37,544	37,22
	100,000	100,00

oder aus:

		berechnet.
$2\,\ddot{Z}r$	= 2280,80	62,55
$3\,\dot{C}l\,H$	= 1365,45	37,45
$2\,\ddot{Z}r + 3\,\dot{C}l\,H$	= 3646,25	100,00.

Wasserhaltige oder krystallisirte halbsalzsaure Zirkonerde.

Das krystallisirte Salz enthielt 42,02 Wasser, es bestand also aus:

		berechnet.	gefunden.
$2\,\ddot{Z}r + 3\,\dot{C}l\,H$	= 3646,25	57,48	57,98
$24\,\dot{H}$	= 2699,52	42,52	42,02
$(2\,\ddot{Z}r + 3\,\dot{C}l\,H) + 24\,\dot{H}$	= 6345,77	100,00	100,00.

Dreifach-basisches Chlorzirkonium-Zirkonoxyd.

Diese Verbindung erhält man, wenn man die krystallisirte halbsalzsaure Zirkonerde gelinde erhitzt. Hierbei verdunsten

Wasser und Salzsäure, die Krystalle werden trübe, weiss und unlöslich in Wasser, ohne ihre Form zu verlieren.

Die Verbindung enthielt 30,0 p. C. Chlor, bestand also aus:

	in 100 Theilen.	gefunden.
$2\,\ddot{Z}r = 2280{,}8$ / $\dot{Z}r = 840{,}4$	70,13	70,00
$3\,\dot{C}l = 1327{,}9$	29,87	30,00
$\dot{Z}r\,\dot{C}l_3 + 2\,\ddot{Z}r = 4449{,}1$	100,00	100,00.

Flusssaure Zirkonerde.

Zirkonhydrat löst sich reichlich in Flusssäure. Beim Verdampfen der mit Zirkonerde gesättigten Lösung bleibt eine krystallinische Salzmasse. Diese zersetzt sich durch Wasser in eine basischere unlösliche und eine saurere lösliche Verbindung. Beim Kochen dieser löslichen Verbindung scheidet sich noch mehr basisches Salz ab. Berzelius.

Fluorzirkonium-Kalium.

a) Halbfluorzirkonium-Kalium.

Durch Eintröpfeln von concentrirter flusssaurer Zirkonerde in überschüssiges flusssaures Kali, Lösen des Niederschlags in kochendem Wasser und Krystallisiren. Besteht aus:

$$\dot{Z}r\,\dot{F}l_3 + 2\,K\,\dot{F}l.$$ Berzelius.

b) Zweidrittel-Fluorzirkonium-Kalium.

Man tröpfele flusssaures Kali in überschüssige flusssaure Zirkonerde, löse den Niederschlag in kochendem Wasser und krystallisire. Besteht aus:

$$2\,\dot{Z}r\,\dot{F}l_3 + 3\,K\,\dot{F}l.$$ Berzelius.

Salpetersaure Zirkonerde.

a) Neutrale salpetersaure Zirkonerde.

Durch Lösen von Zirkonhydrat in überschüssiger Salpetersäure und Abdampfen an der Luft erhält man eine krystallinische Salzmasse, die aus $\ddot{Z}r\,\ddot{N}_3$ zu bestehen scheint.

b) Doppelt-basische salpetersaure Zirkonerde.

Wenn man a bei einer Temperatur von 80° R. austrocknet,

so geht Salpetersäure weg und bleibt eine schwammige Salzmasse, die sich leicht in Wasser und Weingeist löst. Diese bestand aus:

	berechnet.	gefunden.
$2\,\ddot{Z}r = 2280{,}80$	52,89	52,45
$3\,\ddot{N} = 2031{,}03$	47,11	47,51
$\ddot{Z}_2\,\ddot{N}_3 = 4311{,}83$	100,00	100,00.

c) *Dreifach-basische salpetersaure Zirkonerde.*

Bei wiederholtem Lösen und Eindampfen von b geht Salpetersäure weg und bleibt eine gallertartige Salzmasse, die beim Austrocknen Risse und ein gummiartiges Ansehen bekommt. Dieses Salz enthielt 64,59 p. C. Zirkonerde und bestand annähernd aus:

	berechnet.
$3\,\ddot{Z}r = 3421{,}20$	62,75
$3\,\ddot{N} = 2031{,}03$	37,25
$\ddot{Z}r_3\,\ddot{N}_3 = 5452{,}23$	100,00.

XIII.

Untersuchungen einiger russischer Mineralien.

Von

R. Hermann.

I. Ueber die Zusammensetzung des Aeschynits von Miask.

Wir besitzen eine Analyse des Aeschynits von Hartwall. Nach ihr soll er bestehen aus:

Titansäure	56,0
Zirkonerde	20,0
Ceroxyd	15,0
Kalkerde	3,8
Eisenoxyd	2,6
Zinnoxyd	0,5
	97,9.

Ich habe Grund zu vermuthen, dass Hartwall keinen ächten Aeschynit unter Händen hatte, sondern ein dem Polymignit ähnliches Mineral.

Um keine Zweifel über die Aechtheit des von mir untersuchten Aeschynits aufkommen zu lassen, werde ich seine Charakteristik vorausschicken.

Ich habe zu nachstehender Untersuchung einen einzigen grossen reinen, 30 Gran schweren Krystall verwandt. Derselbe hatte die von Rose beschriebene Form einer rhombischen Säule.

Aeusserlich war der Krystall rauh, matt, der Länge nach gestreift, von schwärzlich grauer Farbe.

Auf dem Bruche war das Mineral glänzend, von metallischem Fettglanz, schwarz.

Die Bruchflächen waren glatt, glasartig, ausgezeichnet flachmuschlig. Keine Spuren von Blätterdurchgängen. Das Mineral ist undurchsichtig.

Härte des Feldspaths.

Spec. Gew. 5,08.

Die Farbe des Pulvers ist grauschwarz in's Bräunliche. Im Kolben erhitzt, giebt das Mineral etwas Wasser mit Spuren von Flusssäure.

In der Zange erhitzt, schwillt es auf wie Orthit und verändert seine schwarze Farbe in Rostbraun. In Borax löst sich das Mineral ziemlich leicht auf zu einer in der Hitze gelben, nach der Abkühlung farblosen Perle. In der Reductionsflamme nimmt das Glas nach Zusatz von Zinn eine blutrothe Färbung an.

In Phosphorsalz löst sich das Mineral schwieriger zu einer farblosen Perle, die bei mehr Zusatz von Mineral leicht trübe, von einer weissen Ausscheidung, wird. Im Reductionsfeuer nimmt die Perle, besonders leicht nach Zusatz von Zinn, eine Amethystfarbe an.

Mit Soda braust das Mineral, ohne gelöst zu werden, und giebt nichts Regulinisches.

Schwächere Mineralsäuren sind ohne Wirkung.

Concentrirte Schwefelsäure greift das Mineral an, ohne es vollständig zu zerlegen.

Saures schwefelsaures Kali löst es in der Glühhitze vollständig auf zu einer dunkelgelben klaren Masse, die bei der Abkühlung trübe und schwefelgelb wird. Eben so saures schwefelsaures Natron.

Ich habe mich zu der Zerlegung des Aeschynits des sauren schwefelsauren Natrons bedient. Das Mineral wurde, fein pulve-

risirt, mit seiner 6fachen Menge sauren schwefelsauren Natrons so lange erhitzt, bis es in glühenden Fluss kam. Hierbei wurde der grösste Theil des Minerals zersetzt. Beim Lösen der sauren Masse in Wasser blieb Tantalsäure ungelöst, in der sich jedoch noch ein Theil unzersetztes Mineral erkennen liess. Man schmolz diese Tantalsäure daher zum 2. Male mit ihrer 8fachen Menge sauren schwefelsauren Kali's. Jetzt blieb reine Tantalsäure zurück, in der sich namentlich vor dem Löthrohre keine Spur Titansäure erkennen liess. Diese Tantalsäure löste sich in Phosphorsalz zu einer ungefärbten klaren Perle, die auch im Reductionsfeuer farblos blieb. In Salzsäure war ihr Hydrat in nicht unbeträchtlicher Menge löslich. Zink, in diese Lösung gestellt, färbte die Tantalsäure blau. Obgleich Wöhler diese blaue Färbung für eine Eigenthümlichkeit der Tantalsäure erklärt, so muss ich doch bemerken, dass dieselbe in diesem Falle von einer Spur Wolframsäure herzurühren schien. Die Tantalsäure verlor nämlich diese Eigenschaft, nachdem sie mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium digerirt worden war. Auch konnte ich diese blaue Färbung durch Zink nicht mit einer Tantalsäure hervorbringen, die ich aus Ytterotantalit dargestellt hatte. — Ausser jener Spur von Wolframsäure wurde der Tantalsäure übrigens durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium nichts weiter entzogen, namentlich kein Zinnoxyd.

Die sauren Flüssigkeiten, aus denen die Tantalsäure abgeschieden worden war, wurden zusammengegossen, mit kohlensaurem Kali bis auf einen sehr geringen Ueberschuss von Schwefelsäure saturirt und mit neutralem schwefelsaurem Kali kochend gesättigt. Während der Abkühlung der Flüssigkeit trübte sich dieselbe bedeutend und setzte einen theils flockigen, theils pulverigen Niederschlag ab, der aus basisch-schwefelsaurer Titansäure und Zirkonerde und schwefelsaurem Cer- und Lanthan-Oxyd-Kali bestand. Man sammelte diesen Niederschlag und wusch ihn auf dem Filter so lange mit Wasser aus, bis die Doppelsalze von Cer und Lanthan gänzlich gelöst waren und nur noch Titansäure und Zirkonerde zurückblieben. Diese löste man in Schwefelsäure, verdünnte die Lösung mit Wasser und schlug die Titansäure durch Kochen nieder. In der Flüssigkeit blieb schwefelsaure Zirkonerde, die durch Ammoniak niedergeschlagen wurde. Die so abgeschiedene Zirkonerde zeigte sich als solche

durch folgende Eigenschaften. Ihr Hydrat bildete im feuchten Zustande einen durchscheinenden, der Thonerde ähnlichen Niederschlag, der auf dem Filter zu einer gelblichen, durchscheinenden, rauh anzufühlenden Masse eintrocknete. Diese zeigte beim Glühen das der Zirkonerde eigenthümliche Verglimmen, wodurch sie in allen Säuren, ausser concentrirter Schwefelsäure, unlöslich wurde. Mit Schwefelsäure bildete sie ein Salz von zusammenziehendem Geschmacke, welches aus ungefähr 40 Theilen Basis und 60 Theilen Säure bestand. Durch schwefelsaures Kali wurde dieses Salz gefällt. Der Niederschlag enthielt kein schwefelsaures Kali, sondern bestand aus basisch-schwefelsaurer Zirkonerde. Ich habe diese Reactionen ausführlich beschrieben, weil sie beweisen, dass der Körper, den sie betreffen, in der That Zirkonerde war, und dass einige Eigenthümlichkeiten desselben, die ihn leicht für Thorerde hätten halten lassen können, von einem geringen Gehalt von Titansäure herrührten, die sich nicht abscheiden liess. Diese Eigenthümlichkeiten sind folgende: Die wie oben dargestellte Zirkonerde war nur wenig löslich in kohlensauren Alkalien, während sich reine Zirkonerde sehr leicht löst; sie gab mit Salzsäure ein in Wasser und Weingeist leicht lösliches Salz von rein zusammenziehendem Geschmacke, das aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, während 2fach-basische salzsaure Zirkonerde äusserst leicht krystallisirt; ferner wurden Lösungen ihres neutralen schwefelsauren Salzes beim Kochen trübe, unter Abscheidung eines flockigen Niederschlags von titanhaltiger Zirkonerde, welche Trübung durch einen geringen Ueberschuss von Säure verhindert wurde.

Die von der Titansäure und Zirkonerde abgelaufene Flüssigkeit wurde mit Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag enthielt Eisenoxyd, Ceroxyd, Lanthanoxyd, Yttererde, geringe Mengen von Zirkonerde und Spuren von Manganoxyd. Von Thonerde, Phosphorsäure, Beryllerde u.s.w. zeigten sich keine Spuren. Die Zirkonerde kam in diesem Niederschlage daher, dass die basisch-schwefelsaure Zirkonerde in dem reinen Wasser, mit welchem sie gewaschen worden war, nicht ganz unlöslich ist. Man löste diesen Niederschlag in Salzsäure, sättigte die Flüssigkeit mit schwefelsaurem Kali, wodurch basisch-schwefelsaure Zirkonerde und Doppelsalze von Cer- und Lanthan-Oxyd mit schwefelsaurem Kali niederfielen. Man wusch diesen Niederschlag

zuerst mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali, um alle Yttererde und Eisensalze auszuwaschen, und zuletzt mit reinem Wasser, um die Doppelsalze von Cer und Lanthan zu lösen. Letztere Flüssigkeit wurde besonders aufgesammelt. Auf dem Filter blieb basisch-schwefelsaure Zirkonerde, die durch starkes Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak in reine Zirkonerde verwandelt wurde. Aus der letzten Flüssigkeit wurden Cer- u. Lanthan-Oxyd gemeinschaftlich niedergeschlagen und durch Salpetersäure geschieden. Die Flüssigkeit, welche das Eisenoxyd und die Yttererde enthielt, wurde mit Ammoniak neutralisirt, das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak und die Yttererde durch reines Ammoniak niedergeschlagen. Ihre Quantität betrug 9,35 p. C. vom Gewichte des Minerals. Diess ist um so bemerkenswerther, als der Aeschynit das erste russische Mineral ist, in dem ein so beträchtlicher Gehalt von Yttererde nachgewiesen wurde. Ich brauche nicht erst zu bemerken, dass mich dieser Umstand ganz besonders aufgefordert hat, mich durch vielfältige Reactionen von der Aechtheit dieser Yttererde zu überzeugen. Sie war, ausser einem geringen Gehalt von Mangan, ganz rein.

Die von dem Ammoniak-Niederschlag abgelaufene Flüssigkeit enthielt nur noch 2,40 p. C. Kalk und eine Spur Magnesia. — Durch Glühen verlor das Mineral 1,56 p. C. Wasser mit Spuren von Flusssäure.

Als Resultat vorstehender Analyse erhielt man aus 100 Theilen Aeschynit:

			Sauerstoff-Gehalt.	
Tantalsäure	33,39	=	3,841	
Titansäure	11,94	=	4,741	
Zirkonerde	17,52	=	4,609	
Eisenoxydul	17,65	=	4,018	
Yttererde	9,35	=	1,860	
Lanthanoxyd	4,76	=	0,623	= 7,542
Ceroxydul	2,48	=	0,367	
Kalk	2,40	=	0,674	
Wasser	1,56			
Flusssäure, Mangan, Magnesia, Wolframsäure	Spuren			
	101,05.			

Da der Sauerstoff der Titansäure gleich ist dem Sauerstoff der Zirkonerde, und der Sauerstoff der übrigen Basen das Doppelte des Sauerstoffes der Tantalsäure beträgt, so betrachte ich den Aeschynit als eine Verbindung von 2 Atomen zweifach-basischer titansaurer Zirkonerde mit 3 Atomen Fergusonit nach der Formel:

$$2\,\ddot{Z}r_2\,\ddot{T}i_3 + 3\left\{\begin{matrix}\dot{F}e_6\\ \dot{Y}_6\\ \dot{L}a_6\\ \dot{C}e_6\\ \dot{C}a_6\end{matrix}\right\}\ddot{T}a.$$

II. Ueber die Zusammensetzung des Pyrochlors von Miask.

Der Pyrochlor von Miask ist gleichzeitig mit dem Pyrochlor von Brevig von Wöhler untersucht worden. Ich würde daher wohl nicht den Einfall gehabt haben, dieses Mineral einer neuen Prüfung zu unterwerfen, wenn ich nicht die Absicht gehabt hätte, die von Wöhler in demselben angegebenen 13,152 p.C. cerhaltige Thorerde aus einer nicht unbedeutenden Partie von Pyrochlor abscheiden zu wollen. Zu meiner Verwunderung fand ich keine Spur von Thorerde in diesem Minerale. Dieser Umstand erklärt sich wohl am einfachsten dadurch, dass der Pyrochlor, wie schon aus Wöhler's Arbeiten hervorgeht, eine sehr verschiedene Mischung besitzen kann, ohne dass dieselbe, in gewissen Grenzen, auffallend auf seine äusseren Eigenschaften einwirkt. Doch kann ich bei dem grossen Interesse, welches mit dem Vorkommen von Thorerde in russischen Mineralien verbunden wäre, nicht umhin, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Punct zu lenken und ausdrücklich zu bemerken, sich dabei nicht durch ein der schwefelsauren Thorerde ähnliches Verhalten des schwefelsauren *Ceroxyds* täuschen zu lassen. Lösungen von schwefelsaurem Ceroxyd werden nämlich, eben so wie solche von schwefelsaurer Thorerde, durch Kochen gefällt. Hat man also Ceroxyd von Thorerde zu trennen, so muss das Ceroxyd zuvor in schwefelsaures *Ceroxydul* umgewandelt werden. Dieses geschieht am einfachsten dadurch, dass man die Auflösung der Oxyde in Schwefelsäure zur Trockne verdunstet und den Rückstand gelinde glüht. Hierbei verwandelt sich die gelbe Farbe des schwefelsauren Ceroxyds in die weisse des schwefelsauren Ceroxyduls, welcher Farbenwechsel als Kennzeichen des Ganges der Operation dienen

kann. Das schwach geglühte schwefelsaure Salz löse man in kaltem Wasser und bringe diese Lösung zum Kochen. Enthielt das Salz Thorerde, so wird sich diese als wolliger Niederschlag abscheiden, bestand es dagegen aus schwefelsaurem Ceroxydul, so bleibt die Flüssigkeit während des Kochens ganz klar.

Der von mir untersuchte Pyrochlor von Miask hatte folgende äussere Eigenschaften:

Krystalle von der Grösse eines Nadelkopfes bis zur Grösse von grossen Erbsen;

Krystallform: reguläres Octaëder;

Gefüge: versteckt blättrig;

Blätterdurchgänge: mehr oder weniger deutlich parallel den Seitenflächen. In manchen Krystallen waren die Absonderungsflächen mit einer grauen erdigen Substanz bedeckt und wurden dadurch besonders deutlich bemerkbar;

Durchsichtigkeit: stark durchscheinend bis undurchsichtig;

Farbe: dunkel rothbraun, mit hyacinthrothem Lichte durchscheinend.

Die Krystalle sind äusserlich gewöhnlich matt; auf dem Bruche glänzend von Harzglanz;

Bruch: muschlig;

Härte: des Feldspaths;

Sp. Gew.: 4,203.

Farbe des Pulvers: zimmtbraun.

Für sich im Kolben erhitzt, giebt das Mineral nur Spuren von Wasser.

Auf Kohle erhitzt, verglimmt das Mineral und verwandelt seine dunkel rothbraune Farbe in Wachsgelb, ohne zu schmelzen oder seine Form zu verändern.

Von Borax wird das Pulver leicht gelöst zu einer in beiden Flammen in der Hitze rothgelben, nach der Abkühlung farblosen Perle. Bei völliger Sättigung wird das Glas nach der Abkühlung trübe; eben so beim Flattern.

Phosphorsalz wie Borax. Zinn färbt die Perle im Reductionsfeuer schwach amethystfarben.

Von schwächeren Säuren wird der Pyrochlor nicht angegriffen; dagegen wird er von concentrirter Schwefelsäure vollständig zerlegt. Dabei schwillt die Masse stark auf, wird weiss und so schwammig, dass sie auf Wasser schwimmt. Ich habe mich der

Schwefelsäure bedient, um die alkalischen Bestandtheile des Pyrochlors zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde feines Pulver des Minerals mit seiner gleichen Menge concentrirter Schwefelsäure gemischt und damit erhitzt. Der weisse Rückstand wurde fein zerrieben und mit Wasser ausgekocht. Hierbei blieb titanhaltige Tantalsäure ungelöst. In der Flüssigkeit fanden sich Zirkonerde, Ceroxyd, Lanthanoxyd, Eisenoxyd, Yttererde, Kalk und Salze mit alkalischer Basis. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure hatte sich Flusssäure entwickelt, und ein Uhrglas, womit das Platingefäss, in dem die Operation vorgenommen wurde, bedeckt gewesen war, deutlich geätzt. Man fällte die genannten erdigen und metallischen Basen durch Aetz-Ammoniak und kleesaures Ammoniak, verdampfte die Flüssigkeit und zerstörte die Ammoniaksalze durch Glühen. Hierbei blieb ein Salz, welches grösstentheils aus schwefelsaurem Natron bestand. Platinsalze zeigten darin geringe Mengen von Kali an, und phosphorsaures Natron brachte in seiner Lösung beim Eindampfen einen nicht unbedeutenden Niederschlag von phosphorsaurem Lithion hervor. Durch weiter unten angeführte Versuche habe ich mich von der gänzlichen Abwesenheit von Magnesia im Pyrochlor überzeugt. Dieser Niederschlag konnte schon deshalb keine phosphorsaure Magnesia enthalten. Doch will ich noch bemerken, dass derselbe, in Salzsäure gelöst und mit 300 Theilen Wasser verdünnt, in der Kälte durch Aetz-Ammoniak nicht niedergeschlagen wurde, wohl aber bei dem Erwärmen und Verdampfen der Flüssigkeit wieder erschien. Phosphorsaure Magnesia wird bei der angegebenen Verdünnung schon in der Kälte als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen. Auch durch andere bekanntere Proben habe ich mich überzeugt, dass dieser Niederschlag aus phosphorsaurem Lithion bestand. Der Pyrochlor enthält also neben Natron auch noch Lithion und Kali.

Obgleich der Pyrochlor durch Schwefelsäure vollständig aufgeschlossen wird, so habe ich mich zu der Bestimmung der darin enthaltenen erdigen und metallischen Basen doch nicht dieser Säure bedient, und zwar aus dem Grunde, weil bei dieser Methode die Titansäure bei der Tantalsäure zurückbleibt und nur unvollkommen von derselben getrennt werden kann. Ich habe zur Zerlegung des Pyrochlors dieselbe Methode befolgt wie beim Aeschynit und denselben namentlich zuerst durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Natron aufgeschlossen. Die geschmolzene

Masse wurde mit vielem Wasser ausgekocht u. die zurückbleibende Tantalsäure zur vollständigen Ausziehung einer darin noch wahrnehmbaren geringen Menge unzersetzten Minerals zum 2. Male mit ihrer 6fachen Menge sauren schwefelsauren Kali's umgeschmolzen. Man erhielt dabei eine in der Hitze ganz klargeflossene Masse, die fein zerrieben so lange mit Wasser ausgekocht wurde, als Reagentien in dem Waschwasser noch Schwefelsäure anzeigten. Hierbei blieb ganz weisse, in Aetzalkalien zu einer klaren Flüssigkeit lösliche Tantalsäure zurück. Wasserstoffschwefliges Schwefel-Ammonium entzog derselben nur Spuren Wolframsäure und kein Zinnoxyd.

Die von der Tantalsäure geschiedenen Flüssigkeiten wurden vereinigt, zuerst mit Ammoniak im Ueberschuss und hierauf nach Abscheidung des Ammoniak-Niederschlags mit kleesaurem Ammoniak versetzt, wodurch eine nicht unbeträchtliche Menge kleesaurer Kalk niedergeschlagen wurde.

Die von dem Kalk befreite Flüssigkeit gab weder mit wasserstoffschwefligem Schwefel-Ammonium, noch mit phosphorsaurem Ammoniak die geringste Spur von Niederschlägen, woraus namentlich die Abwesenheit von Mangan und Magnesia folgt.

Der geglühte Ammoniak-Niederschlag wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst. Bei der Verdünnung der Lösung schied sich Titansäure ab; die filtrirte Lösung wurde mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali versetzt. Hierbei trübte sich die Flüssigkeit sogleich unter Abscheidung von basisch-schwefelsaurer Zirkonerde. Beim Eindampfen der Flüssigkeit bis zum Krystallisations-Puncte des schwefelsauren Kali's setzte sich, neben noch mehr basisch-schwefelsaurer Zirkonerde, auch noch ein krystallinisches Doppelsalz ab. Man sammelte beide vereinigt auf einem Filter und wusch sie zuerst mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali und später mit reinem Wasser so lange, bis sich das Doppelsalz aufgelöst hatte und auf dem Filter nur basisch-schwefelsaure Zirkonerde zurückgeblieben war. Die beiden Flüssigkeiten, nämlich die schwefelsaures Kali enthaltende, zuerst abgelaufene, und die durch Waschen des Niederschlags mit reinem Wasser entstandene, welche die aufgelösten Doppelsalze enthielt, wurden besonders aufgesammelt. Aus letzterer wurden die Basen mit Aetzkali abgeschieden. Man löste den Niederschlag wieder in Schwefelsäure. Beim Verdunsten blieb ein gelbes

Salz, welches durch Glühen weiss wurde und sich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit löste. Beim Kochen dieser Lösung blieb sie ganz klar und zeigte dadurch, dass sie keine Thorerde enthielt. Man schlug die Basen abermals durch Aetzkali nieder, löste den Niederschlag in Salpetersäure und glühte das salpetersaure Salz. Aus dem Rückstande zog verdünnte Salpetersäure Lanthanoxyd aus und liess einen braunen Rückstand, der aus reinem Ceroxyd bestand.

Die andere Flüssigkeit, welche die durch schwefelsaures Kali nicht fällbaren Bestandtheile des Ammoniak-Niederschlags enthielt, wurde mit Ammoniak saturirt und mit bernsteinsaurem Ammoniak versetzt. Hierbei schied sich bernsteinsaures Eisenoxyd ab. In der hiervon getrennten Flüssigkeit brachte Ammoniak einen nicht bedeutenden Niederschlag von manganhaltiger Yttererde hervor.

Durch Glühen verlor der Pyrochlor nur 0,5 p. C. Wasser.

Als Resultat dieser Analyse erhielt man aus 100 Theilen Pyrochlor von Miask:

			Sauerstoff-Gehalt.	
Tantalsäure	62,25	=	7,16	= 8,04
Titansäure	2,23	=	0,88	
Zirkonerde	5,57	=	1,46	= 8,10
Ceroxyd	3,32	=	0,68	
Lanthanoxyd	2,00	=	0,28	
Yttererde, Manganoxyd	0,70	=	0,14	
Eisenoxyd	5,68	=	1,74	
Kalk	13,54	=	3,80	
Kalium, Natrium, Lithium	3,72			
Fluor	3,23 *)			
Wasser	0,50			
Wolframsäure	Spuren			
	102,74.			

*) Das Fluor habe ich in dieser Analyse nach Wöhler's Bestimmung aufgeführt, da der von mir untersuchte Pyrochlor fast genau so viel alkalische Basen enthielt als der von Wöhler untersuchte, derselbe daher auch eine entsprechende Menge Fluor enthalten musste.

Im Pyrochlor ist also der Sauerstoff der Basen gleich dem der Säuren; der Sauerstoff von $\dot{R}$ ist gleich dem von $\ddot{R}$. Die Fluor-Atome verhalten sich zu den Sauerstoff-Atomen der Säuren wie 1 : 6. Hiernach betrachte ich den Pyrochlor von Miask als zusammengesetzt nach der Formel:

$$2\left(\begin{Bmatrix}\dot{Ca}_3\\ \dot{Ln}_3\\ \dot{Y}_3\end{Bmatrix}\ddot{T}a + \begin{Bmatrix}\ddot{Z}r\\ \ddot{C}e\\ \ddot{F}e\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}\ddot{T}a\\ \ddot{T}i\end{Bmatrix}\right) + \begin{Bmatrix}K\\ N\\ L\end{Bmatrix}\ddot{F}l.$$

III. Bemerkungen über den Leuchtenbergit.

Im vorigen Jahre wurde von dem Hrn. Major v. Jewreinoff unter dem Namen von Leuchtenbergit ein Mineral beschrieben und von Komonen untersucht, welches sich in dem District von Slatoust im Schischimschen Gebirge auf einem Gange in Chloritschiefer in grossen, drusig verwachsenen Krystallen fand. Dieses Mineral hat folgende Beschaffenheit:

Es ist krystallisirt in geraden rhombischen und kurzen regelmässig sechsseitigen Säulen. Gleich dem Glimmer spaltbar parallel den P Flächen.

Farbe: äusserlich gelblich, innerlich grünlich, auch fast farblos. Glänzend von Perlmutterglanz; weich, von der Härte des Gipsspathes; stark durchscheinend, in dünnen Blättchen durchsichtig.

Spec. Gew. nach Jewreinoff = 2,71.

Nach Komonen besteht dieses Mineral aus:

Kieselerde	34,23
Thonerde	16,31
Eisenoxyd	3,33
Talkerde	35,36
Kalk	1,75
Wasser	8,68
	99,66.

Komonen hat aus dieser Analyse die Formel:

$$6\,\dot{Mg}\,\ddot{Al} + 7\,\dot{Mg}_3\,\ddot{Si}_2 + 9\,\dot{Mg}\,\dot{H}_2$$

berechnet.

Rammelsberg hat schon bemerkt, dass diese Formel wenig wahrscheinlich sei, und dagegen die Formel:

$$\dot{M}g_3\ddot{S}i_2 + \left\{\begin{matrix}\dot{C}a\\ \dot{M}g\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}\ddot{A}l\\ \ddot{F}e\end{matrix}\right\} + 3\dot{H}$$

vorgeschlagen.

Ich wünsche darauf aufmerksam zu machen, dass obige Analyse sehr nahe übereinstimmt mit v. Kobell's und Varrentrapp's Analysen des Chlorits von Achmatoffsk. Dieser besteht nämlich aus:

Kieselerde	31,14
Thonerde	17,14
Eisenoxydul	3,35
Talkerde	34,40
Manganoxydul	0,53
Wasser	12,70
	99,26.

Die Formel dieses Chlorits ist:

$$\left\{\begin{matrix}\dot{M}g_3\\ \dot{F}e_3\end{matrix}\right\}\ddot{S}i + \ddot{A}l\,\ddot{S}i + 2\,\dot{M}g\,\dot{H}_2.$$

Diese Formel giebt:		berechnet.
2 Si =	1154,62	32,63
1 Al =	642,33	18,15
5 Mg =	1291,75	36,50
4 H =	450,00	12,72
	3538,70	100,00.

Man sieht, dass diese Formel ganz gut auch auf den Leuchtenbergit passt, wenn man annimmt, dass sein Eisenoxyd Thonerde und sein Kalk Magnesia ersetzt. Nur der Wassergehalt des Leuchtenbergits ist niedriger als diese Formel giebt. Hierzu muss ich aber bemerken, dass der Wassergehalt des Leuchtenbergits bedeutend variirt. Ich fand in demselben nur 2,68 p. C. Wasser. Wenn man den Leuchtenbergit aufmerksam betrachtet, so scheint er, besonders auf der Oberfläche, einer Veränderung unterworfen gewesen zu sein. Er erscheint, als wenn er einem Strome heisser Dünste ausgesetzt gewesen wäre, die vielleicht aus der Bergspalte, in der er vorkommt, hervordrangen. Diese Einwirkung von Hitze zeigt sich noch deutlicher an einem andern Minerale, welches den Leuchtenbergit begleitet und welches ich sogleich beschreiben werde, dem Talkapatit. Dieser ist auf sei-

ner Oberfläche wie zerfressen, häufig zersprungen und zerklüftet. Ich bin also der Meinung, dass der Leuchtenbergit nichts Anderes sei als Chlorit, der, wahrscheinlich durch Einwirkung von Hitze, einen Theil seines Wassergehalts verloren hat. Aus diesem Mineral deshalb, weil es weniger Wasser enthält als Chlorit, eine besondere Species zu machen, erscheint mir um so weniger räthlich, als sein Wassergehalt nicht constant ist und von 2,68 bis 8,68 p. C. wechselte.

IV. Ueber Talkapatit, ein neues Mineral.

Im vorigen Jahre legte der Hr. Professor Tscharoffsky der kaiserlichen naturforschenden Gesellschaft zu Moskau ein Mineral vor, welches er für neu hielt. Die Gesellschaft übergab mir dasselbe zur Untersuchung. Dieses Mineral bestand aus einer Gruppe grosser Krystalle von Chlorit (Leuchtenbergit), auf welchen kleine Krystalle von Chlorospinell und gelbliche sechsseitige Prismen eines anderen Minerals aufgewachsen waren, dessen Natur ich auszumitteln hatte. Die Quantität desselben war aber zu gering, um einer Analyse unterworfen werden zu können. Doch erkannte ich, dass es ganz übereinstimmt mit einem anderen Minerale, welches ich vor einiger Zeit von dem Hrn. Berg-Ingenieur-Lieutenant Wagner erhalten hatte, unter der Bezeichnung: Noch nicht bestimmtes Mineral aus der Nähe von Kusiusk, District von Slatoust. Ich habe das Wagner'sche Exemplar näher untersucht und gefunden, dass es eine eigenthümliche Zusammensetzung besitze. Ich werde dieses Mineral Talkapatit nennen, weil es rücksichtlich seiner Zusammensetzung grosse Aehnlichkeit mit dem Apatit hat, sich aber von demselben durch einen nicht unbeträchtlichen Gehalt von Talkerde unterscheidet.

Der Talkapatit findet sich in der Nähe von Kusiusk, in dem Schischimschen Gebirge auf einem Gange im Chloritschiefer, in Begleitung von krystallisirtem Chlorit (Leuchtenbergit), Apatit, Chlorospinell und Magneteisen.

Derselbe ist stets krystallisirt, in gleichwinkligen sechsseitigen Prismen. Die Grösse der Krystalle ist sehr verschieden, von einigen Linien bis zu mehreren Zollen Länge. Die Länge der Krystalle übertrifft ihren Durchmesser stets bedeutend. Die Krystalle sind gewöhnlich zu Gruppen, häufig sternförmig, oft

auch unregelmässig, vereinigt. Die Krystalle zeigen keine Spuren von Blätterdurchgängen. Sie sind häufig zersprungen, stets senkrecht auf die Hauptaxe. Auf der Oberfläche sind die Krystalle gewöhnlich verwittert, matt, erdartig und von gelblicher Farbe.

Auf dem frischen Bruche sind die Krystalle von milchweisser Farbe und dabei schwach an den Kanten durchscheinend, von splittrigem Bruche.

Von der Härte des Apatits.

Spec. Gew. 2,70—2,75.

Vor dem Löthrohre verhält sich der Talkapatit wie Apatit. Beim Glühen verliert das Mineral 1,20 p. C. an Gewicht. Von Alkalien wird es wenig angegriffen; dagegen löst es sich leicht in erwärmter Salpetersäure ohne Gasentwickelung auf.

Ich habe die Analyse mit Hülfe dieser Säure ausgeführt. 100 Theile des geglühten Minerals hinterliessen beim Lösen in Salpetersäure 9,50 p. C. unlösliche Beimengungen. Aetz-Ammoniak schlug den grössten Theil der gelösten Substanzen als einen theils schleimigen, theils krystallinischen Niederschlag nieder; doch fanden sich in der filtrirten Flüssigkeit 7½ p. C. Kalk, 2,10 p. C. Schwefelsäure und 0,91 p. C. Chlor.

Der Ammoniak-Niederschlag bestand aus einem Gemenge von phosphorsaurem Kalke und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, mit geringen Mengen Eisenoxyd. Man trennte den phosphorsauren Kalk von der phosphorsauren Magnesia auf die Weise, dass man den geglühten Niederschlag durch Schwefelsäure zersetzte. Hierbei löste sich saurer phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia. Man schlug diese durch Ammoniak nieder, wobei der grösste Theil der Phosphorsäure in der Flüssigkeit blieb und abermals ein Gemenge von basisch-phosphorsaurem Kalk mit phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia erhalten wurde. Dieses Gemenge wurde zum 2. Male mit Schwefelsäure digerirt, wobei Gips ungelöst blieb, der mit Gipswasser ausgewaschen wurde und dessen Aequivalent an basisch-phosphorsaurem Kalk, von dem Gewichte des geglühten Niederschlags abgezogen, als Differenz die Quantität der phosphorsauren Magnesia und des Eisenoxyds gab. Letztere wurden gemeinschaftlich durch Ammoniak niedergeschlagen, durch Glühen mit Natronhydrat zerlegt und das Eisenoxyd von der Magnesia auf bekannte Weise getrennt. Als Resultat erhielt man:

			Sauerstoff-Gehalt.
Kalk	37,50	=	10,53
Magnesia	7,74	=	3,00
Phosphorsäure	39,02	=	21,69
Schwefelsäure	2,10		
Chlor	0,91		
Eisenoxyd	1,00		
Fluor und Verlust	2,23		
Unlösliches	9,50		
	100,00.		

Hiernach betrachte ich den Talkapatit als eine Verbindung von 1 At. basisch-phosphorsaurer Magnesia mit 3 At. basisch-phosphorsaurem Kalk, nach der Formel:

$$\dot{Mg}_3 \ddot{P} + 3\ \dot{Ca}_3 \ddot{P}.$$

Da der Talkapatit in Betreff seiner Farbe, seiner Structur und mangelnden Durchsichtigkeit sehr dem Phosphorit von Estremadura ähnelt, so habe ich letzteres Mineral auf einen Gehalt an Talkerde geprüft, aber dasselbe ganz frei davon befunden.

XIV.

Ueber die chemische Zusammensetzung einiger sächsischer Mineralien und Gebirgsarten.

Vom

Professor **Kersten.**

(Jahrbuch f. d. Berg- u. Hüttenmann auf 1844.)

1) *Hypochloritähnliches Mineral von Bräunsdorf.*

Dieses Mineral von schöner zeisiggrüner Farbe kam vor einem Jahre auf der Grube Neue Hoffnung Gottes vor und zwar im Fürstenbau über 2. Gezeugstrecke auf einem hangenden Trume des Neu Hoffnung Gottes Stehenden, 124 Lachter vom Treibeschachte in Mitternacht.

Es hat stets die Ausfüllungsmasse von Quarzdrusen gebildet

und ist theils ganz derb und mit dem Quarze verwachsen angetroffen worden, theils an den quarzigen Drusenwänden in dicken Anhäufungen oder als dünner Schaum.

Bei dem Erhitzen im Glaskolben giebt das Mineral, schon vor dem Rothglühen, ein wenig Wasser aus, welches sauer reagirt und einen bituminösen Geruch zeigt. Zuweilen entwickelt sich aber auch etwas Schwefelwasserstoffgas, wahrscheinlich in Folge einer geringen Beimengung von Schwefelkies. Bei diesem Erhitzen, ja noch vor dem Rothglühen, verliert das Mineral seine zeisiggrüne Farbe und wird braun.

Bei dem Erhitzen vor dem Löthrohr auf Kohle giebt dasselbe eine Spur eines weissen, durch die Reductionsflamme nicht fortzublasenden Beschlages, dessen Natur wegen seiner geringen Menge nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte.

Beim Schmelzen mit Soda erhält man einen deutlichen Antimonbeschlag. Die gebildete Schlacke, auf Silberblech gebracht, zeigt einen geringen Schwefelgehalt. Für sich in der Platinzange erhitzt, schmilzt das Mineral nicht. In Borax löst es sich träge auf. Die klare Perle zeigt die Reactionen von Eisen. Von Phosphorsalz wird es noch schwieriger zersetzt, unter Zurücklassung eines Kieselerdeskelettes. Die Perle ist warm gelb, kalt farblos. Mit Soda und Salpeter auf Platinblech geschmolzen, giebt sich eine geringe Menge Mangan zu erkennen. Wird das Mineral, nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure, in dem äusseren Dunst der Löthrohrflamme behandelt, so zeigt die Färbung der Flamme deutlich einen Phosphorsäuregehalt an.

Chlorwasserstoffsäure wirkt auf das Mineral nur sehr wenig ein. Die erhaltene gelbe Auflösung enthielt das Eisen als Oxyd, denn sie wurde durch Goldchlorid nicht gefällt. — Die quantitative Analyse des Minerals geschah durch Schmelzen mit der 4fachen Gewichtsmenge Soda. Nach Abscheidung der Kieselerde wurde durch die Auflösung ein Strom Schwefelwasserstoffgas geleitet, wodurch man das Antimon als Schwefelantimon fällte. Die Flüssigkeit wurde hierauf eingeengt, mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, auf Kalkerde geprüft, wovon aber keine Spur aufgefunden wurde, und sodann das Eisenoxyd durch Aetzammoniak gefällt. — Durch Kochen mit Kalihydrat wurde davon die Phosphorsäure getrennt und diese aus der alkalischen Flüssigkeit auf bekannte Weise abgeschieden.

100 Theile des Minerals wurden zerlegt in:

Kieselsäure	88,50
Eisenoxyd	5,01
Antimonoxyd	3,01
Phosphorsäure	2,03
Wasser	1,00
Schwefelsäure, Talkerde, Manganoxyd	Spuren
	99,55.

Hiernach ist dieses Mineral ein Gemenge von basisch-phosphorsaurem Eisenoxyd und Antimonoxyd mit Kieselerde und wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct anderer Mineralien.

Die zerreiblichen Abänderungen desselben enthalten viel weniger Kieselerde und grössere Mengen von den anderen Substanzen. Seine schöne grüne Farbe dürfte von dem Wassergehalte des phosphorsauren Eisenoxyds herrühren, ähnlich wie diess bei der Kobaltblüthe der Fall ist, welche ihre rothe Farbe schon bei ganz schwachem Erhitzen verliert und hierauf schmuziggrün oder blau erscheint, je nachdem sie eisenoxydhaltig ist oder nicht.

2) *Weisser körniger Kalkstein (Marmor) von Drehbach bei Thum.*

Die Absicht bei dieser mir aufgetragenen Untersuchung dieses Kalksteines ging dahin, zu erfahren, in wiefern seine chemische Beschaffenheit ihn zu Bildhauerarbeit und zu architektonischen Zwecken geeignet mache. — Die untersuchten Stücke waren ganz frei von fremdartigen Beimengungen, namentlich von Schwefelkies und Quarz-Krystallen und Körnern; abwechselnd mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen und dann der Luft ausgesetzt, bildeten sich keine braunen Puncte oder Flecken. Bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure löst sich dieser Marmor zu einer farblosen Flüssigkeit auf, nur wenige Quarzkörnchen hinterlassend; die Auflösung enthält ausser Talkerde nur Spuren von Eisenoxyd und Manganoxydul.

100 Theile des Marmors wurden zusammengesetzt gefunden aus:

96,30 kohlensaurer Kalkerde,
2,42 kohlensaurer Talkerde,
0,72 Kieselerde,
0,40 kohlensaurem Manganoxydul,
Spur Eisenoxyd,

99,84.

Der sehr geringe Kieselerdegehalt, so wie die gänzliche Abwesenheit von Schwefelkies und Kieselthon in diesem Marmor dürften ihn daher, vom chemischen Gesichtspuncte aus betrachtet, zu plastischen Arbeiten empfehlenswerth machen.

3) *Prüfung mehrerer Abänderungen von Uranpecherz und des Uranglimmers von Johanngeorgenstadt auf einen Vanadingehalt.*

Veranlasst durch eine Mittheilung von Wöhler in Poggendorff's Annalen, dass er im Uranpecherze Vanadin gefunden habe, prüfte ich mehrere Abänderungen dieses Minerals von Johanngeorgenstadt in ganz reinen Stücken auf einen Gehalt an diesem Metall. Dasselbe wurde bei allen Versuchen leicht, obgleich in geringer Menge aufgefunden, dagegen ist es im Uranglimmer von dem jüngsten schönen Vorkommen in Johanngeorgenstadt nicht enthalten.

4) *Vorkommen von Vanadin in einem Eisensteine.*

Nachdem ich vor einiger Zeit in den Producten des Eisenhüttenwerkes Friedrich Augusts-Hütte im Plauischen Grunde Vanadin gefunden hatte, worüber eine ausführliche Mittheilung in Poggendorff's Annalen Bd. 59. St. 1 enthalten ist, wurden die meisten Eisensteine, welche dieses Eisenwerk verschmilzt, auf einen Gehalt an diesem Metalle geprüft. Hierbei ergab sich, dass der Eisenstein von Maxen bei Pirna, ein mit Eisenoxyd durchdrungener Thonschiefer, Vanadin enthält, welches durch Schmelzen des Erzes mit Salpeter und Kali u. s. d. daraus leicht abgeschieden werden kann.

5) *Vorkommen von Chrom im Magneteisenstein von Seegen Mutter Gottes bei Altenberg.*

Eine Untersuchung dieses Magneteisensteins zeigte, dass derselbe Spuren von Chrom enthält, und dass der Chromgehalt eini-

ger Producte des vorgenannten Eisenwerkes von diesem Eisenerze herrührt.

6) *Wiesenerz von Polenz.*

Dasselbe wurde in 100 Theilen, nachdem es bei 100° C. getrocknet worden war, zusammengesetzt gefunden aus:

47,20 Eisenoxyd,
42,70 Kieselerde, als Sand,
0,82 Phosphorsäure,
1,20 Thonerde,
7,50 Wasser,
Spur Manganoxyd,

99,42.

Die Behandlung des Erzes mit verdünnter Kalilauge, wobei diese nicht gefärbt wurde, zeigte, dass es keine Quellsäure enthielt.

7) *Brauneisenstein von Siebelehn.*

100 Theile dieses bei 100° C. getrockneten Brauneisensteins wurden zerlegt in:

42,00 Eisenoxyd,
41,00 Kieselerde, grösstentheils in Quarzsand bestehend,
0,50 Thonerde,
0,70 Phosphorsäure,
15,50 Wasser und kohlige Theile,
Spur Manganoxyd und Talkerde,

99,70.

Auffallend ist der bedeutende Wassergehalt dieses Brauneisensteins. Bei dem Kochen des in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Rückstandes mit concentrirter Kalilauge werden nur Spuren von Kieselerde aufgelöst.

8) *Feldspathporphyr von dem Gange ohnweit der Muldner Schmelzhütte.*

Dieser Feldspathporphyr wurde zusammengesetzt gefunden aus:

68,56 Kieselerde,
15,30 Thonerde,
7,50 Kali,
2,62 Natron,
4,25 Eisenoxyd,
0,50 Kalkerde,
0,20 Talkerde,
Spur Schwefelsäure und Manganoxyd,

98,93.

Das Nähere der Analyse findet sich in Poggendorff's Annalen Bd. 59. St. 1.

XV.

Chemische Untersuchung der Substanz der schwärzlich-braunen Concretionen im Fruchtschiefer.

Vom
Professor **Kersten.**

(Jahrbuch f. d. Berg- und Hüttenmann auf 1844.)

Die schwärzlich-braunen Concretionen in den Abänderungen des Thonschiefers, welche Fruchtschiefer genannt werden, waren in dem Exemplare dieses Gesteins, welches Herr Prof. Naumann sen. mir zur chemischen Analyse übergab, von Linsen- bis Erbsengrösse. Sie sind feinkörnig, etwas schimmernd, auch in dünnen Splittern undurchsichtig und lassen sich im Mörser leicht zu einem gelblich-braunen Pulver zerreiben. Mit der Hauptmasse sind sie so innig verwachsen, dass sie nur schwierig von derselben vollkommen getrennt werden können.

Für sich im Glaskolben erhitzt, giebt diese Substanz viel Wasser aus, welches neutral reagirt und bei dem Verdampfen das Glas nicht angreift. Beim Erhitzen in der Platinzange vor dem Löthrohre verliert sie schnell ihre Farbe und diese ändert sich (in Folge der höheren Oxydation des darin enthaltenen Eisenoxyduls) in Braunroth um. Eine Schmelzung tritt nicht ein, und ganz dünne Splitter werden nur an den Kanten etwas abgerundet.

Diese Mineralsubstanz färbt weder für sich allein, noch nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure, die äussere Löthrohrflamme.

Borax löst sie leicht zu einem klaren Glase auf, welches die Reactionen von Eisen zeigt. Von Phosphorsalz wird sie ebenfalls leicht zerlegt, unter Abscheidung eines Kieselerdeskelettes. Das Glas zeigt eine starke Eisenfarbe. Mit Soda schmilzt die gepulverte Substanz unter Brausen zu einer schwarzen Masse. Mit Soda und Salpeter auf Platinblech geschmolzen, zeigt sich eine ziemlich starke Reaction auf Mangan.

Von Chlorwasserstoffsäure wird die Substanz zwar angegriffen, allein nicht vollständig zerlegt; denn die Kieselerde, welche sich mit grauer Farbe abscheidet, erscheint nach dem Glühen, auch wenn sie mehrmals mit dieser Säure behandelt worden ist, gelblich-braun. Die Auflösung ist gelb und enthält viel Eisenoxydul, wenig Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxydul, kleine Mengen Talkerde, aber, was befremdend war, nicht eine Spur von Kalkerde. Ein besonderer Versuch, bei welchem das Mineral mit Schwefelsäure erwärmt wurde, zeigte, dass es keine Flusssäure enthielt; eben so wurde, durch Aufschliessung desselben mittelst kohlensauren Baryts, nur eine Spur Kali und auch kein Natron aufgefunden.

Die quantitative Analyse dieser Substanz, nach Aufschliessung derselben durch Schmelzen mit der dreifachen Menge Soda, geschah nach bekannten Methoden.

Es wurde in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselerde	= 42,50	= 22,07	Sauerstoff.
Thonerde	= 22,30	= 10,38	- -
Eisenoxydul	= 18,00	= 4,10	5,99
Manganoxydul	= 3,60	= 0,70	
Talkerde	= 3,10	= 1,19	
Kali	= Spur		
Wasser	= 10,00		
	99,50.		

Dass das Eisen hauptsächlich als Oxydul in dieser Substanz enthalten sei, zeigte das Verhalten der chlorwasserstoffsauren Auflösung desselben gegen Goldchlorid, und der geringe Verlust bei der Analyse bestätigt auch, dass die Menge von Eisenoxyd, welche es enthält, nicht gross sein kann.

Dem Ergebnisse vorstehender Analyse zufolge kann man demnach die Substanz dieser Concretionen als eine Verbindung

von einfach-kieselsaurer Thonerde, worin ein Theil Thonerde durch Eisenoxyd vertreten ist, mit zweidrittel-kohlensaurem Eisenoxydul, Talkerde und Manganoxydul mit Wasser ansehen, wonach man ihre Zusammensetzung durch die Formel

$$\left.\begin{matrix}\ddot{Al}\\ \ddot{Fe}\end{matrix}\right\}\ddot{Si} + \left.\begin{matrix}\dot{Fe}\\ \dot{Mn}\\ \dot{Mg}\end{matrix}\right\}\ddot{Si}_2 + ?\,\dot{H}$$

ausdrücken könnte.

Der Umstand, dass die Kieselerde, welche durch Behandlung des Minerals mit Chlorwasserstoffsäure abgeschieden wird, nach dem Glühen bräunlich-gelb erscheint, macht es indessen auch nicht unwahrscheinlich, dass diese Concretionen eine kleine Menge von dem wasserhaltigen Eisenoxydsilicate enthalten, welches von Wöhler ohnlängst in einem Brauneisensteine beobachtet wurde und das sehr häufig in der Natur angetroffen werden möchte.

Die fraglichen Concretionen in dem Fruchtschiefer werden in ihrer Mischung theils der *Hornblende*, theils dem *Serpentin*, insbesondere dem edlen Serpentin für ähnlich gehalten.

Mit beiden Annahmen stimmen indessen die Resultate vorstehender Analyse *nicht* überein; denn während in den Hornblenden die Kalkerde einen wesentlichen Bestandtheil (meistens zu 10—12 Procent) ausmacht, enthalten diese Concretionen auch nicht eine Spur von dieser Basis.

Andererseits sind die Serpentine Verbindungen von Talkerdesilicat mit Talkerdehydrat, die Substanz der Concretionen enthält aber nur etwas Talkerde als Nebenbestandtheil. Ueberhaupt zeigt die Substanz dieser Concretionen in ihrer Mischung eine sehr geringe Uebereinstimmung mit selbstständigen Mineralien. (Am meisten nähert sich diese noch der des von Trolle-Wachtmeister untersuchten *Fahlunits* oder *Triklasits*.)

Dieser Umstand spricht für die Vermuthung des Herrn Prof. Naumann *), dass diese Concretionen schon eine Umwandlung erfahren haben und sich nicht mehr in ihrem natürlichen Zustande befinden. Andererseits ist wiederum nicht unerwähnt zu lassen, dass bei Umwandlungen und Zersetzungen von Mineralsubstanzen,

*) Erläuterungen zur geogn. Charte v. Sachsen v. Naumann. 2. Heft.

welche Eisenoxydul enthalten, wohl meistens eine höhere Oxydation des Eisens stattfindet, in diesen Concretionen aber fast der ganze bedeutende Eisengehalt sich noch auf der *niedrigsten* Oxydationsstufe befindet.

Das Gestein, worin sich die in Rede stehenden Concretionen befinden, enthält, nach einer qualitativen Untersuchung, die nämlichen Bestandtheile, wie diese, ausserdem aber noch, was bemerkenswerth ist, eine kleine Menge Kalkerde, vielleicht auch noch Alkalien, was ich nicht ermittelt habe. Auffällig ist es, dass dasselbe bei dem Glühen, wobei es sich ebenfalls, in Folge einer höheren Oxydation seines Eisengehaltes, gelblich-braun färbt, nur 2,1 Procent Wasser ausgiebt, also fast 5mal *weniger* Wasser, als die Substanz der Concretionen enthält.

XVI.

Ueber die trockne Destillation des Drachenblutes.

Von

Glénard und ***Boudault.***

(*Journ. de Pharm. et de Chim. Oct.* 1843. *p.* 274.)

Wenn das Drachenblut der Einwirkung der Wärme unterworfen wird, so schmilzt es zuerst und giebt ein saures Wasser ab, welches ungefähr bis 210° überdestillirt. Später zersetzt sich das Harz. Es entwickeln sich Kohlensäure und Kohlenoxyd. Dicke weisse Dämpfe erscheinen und condensiren sich in einem Recipienten, worin sich zugleich eine ölige rothgefärbte Flüssigkeit sammelt, welche ein Gemenge von mehreren Körpern ist, die den verschiedenen Zersetzungsphasen des Harzes angehören. Es bleibt in der Retorte eine glänzende und irisirende Kohle zurück. Die erhaltene Flüssigkeit theilt sich in zwei Schichten, und um das Abgiessen zu erleichtern, vermehrt man die Dichtigkeit des Wassers durch vorheriges Zusetzen von Chlorcalcium.

Die ölige Flüssigkeit giebt bei der Destillation drei sehr bestimmte Producte: 1) ein Oel, das leichter als Wasser ist und einen harzartigen Körper aufgelöst enthält; 2) ein Oel, welches dichter als Wasser ist; 3) Krystalle, welche Naphtalin oder irgend

ein analoger Körper zu sein scheinen. Es bleibt in der Retorte ein schwärzlich-rothes Pech zurück.

Das Oel, welches leichter als Wasser ist, wurde zweimal mit Wasser überdestillirt, um es von dem zweiten Oele zu reinigen. Es wurde aber nur erst durch Destilliren über Chlorcalcium ganz von dem harzartigen Körper befreit.

Dieser von dem Chlorcalcium durch Alkohol abgeschiedene harzartige Körper erscheint in Gestalt einer weissen Masse von perlmutterartigem Glanze, ist unlöslich in Wasser, in Alkohol, in Aether und in Kali, verbrennt mit einer russigen Flamme, ohne einen Rückstand zu lassen, und verbreitet einen Geruch, der mit dem der Harze Aehnlichkeit hat.

Nach der Reinigung ist das Oel ein Kohlenwasserstoff, welchen wir *Dracyl* nennen. Er ist farblos, besitzt einen ätherartigen, dem des Benzins analogen Geruch. Sein specifisches Gewicht ist 0,78 bei + 22°. Er bricht das Licht. Eine Kälte von — 15° verändert ihn nicht. Er siedet von 125° bis 127°. In Wasser ist er unlöslich, löslich in Alkohol, Aether, den fetten und ätherischen Oelen. Die Dichtigkeit seines Dampfes beträgt 3,7. Er verbrennt mit einer russigen Flamme; seine durch die Analyse bestimmte Zusammensetzung ist: $C_{16} H_{10}$.

Kalium ist ohne Einwirkung darauf, er absorbirt die Chlorwasserstoffsäure. Schwefelsäure löst ihn in der Wärme auf. Er kann über Kali destillirt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden.

Wird Dracyl einem Strome von trocknem Chlor unter dem Einflusse des Lichtes unterworfen, so tritt es Wasserstoff ab. Es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, und es bildet sich eine chlorhaltige zähe Verbindung, die dichter als Wasser ist und einen das Thränen der Augen erregenden aromatischen Geruch besitzt. Das Chlordracyl zersetzt sich in der Hitze. Man kann es daher nicht destilliren. Um ihm den Chlorüberschuss und die Chlorwasserstoffsäure zu entziehen, ist man genöthigt, einen Strom von Kohlensäure hineinzuleiten, während man es bei einer Temperatur von ungefähr 60° erhält.

Bei der Analyse giebt das Chlordracyl folgende Formel:

$$C_{16} H_6 Cl_4,$$

woraus man sehen kann, dass 4 Aequivalente Chlor 4 Aequivalente Wasserstoff ersetzen.

Die Reaction der rauchenden Salpetersäure auf das Dracyl erzeugt verschiedene Producte, je nach der Menge der angewandten Säure und der Temperatur, der das Gemenge unterworfen wird. Wenn man das Dracyl mit seinem sechs- oder achtfachen Gewichte rauchender Salpetersäure mengt, so erfolgt eine sehr lebhafte Reaction, selbst in der Kälte. Die Flüssigkeit erhitzt sich, und es entwickeln sich Kohlensäure und rothbraune Dämpfe. Steigert man die Temperatur, so löst sich das Dracyl in der Säure auf und hat das Aussehen eines röthlichen Oeles. Lässt man die Auflösung erkalten, wenn sich keine rothbraunen Dämpfe mehr entwickeln, so gesteht sie zu einer gelblichen flockigen Masse. Behandelt man dieses Magma mit siedendem Wasser, welches eine Säure auflöst, so bleibt ein Oel zurück, welches, so lange es mit der Säure zusammen ist, ein harzartiges Aussehen hat. Sobald es aber mit dem Wasser überdestillirt ist, besitzt es folgende Eigenschaften.

Es hat einen sehr bestimmten Geruch nach Bittermandelöl. Sein Geschmack ist süsslich und lässt einen pikanten Nachgeschmack zurück. Es ist etwas gelblich, ziemlich flüssig, schwerer als Wasser, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es ist auch löslich in Kali und wird durch Säuren daraus gefällt. Es brennt mit einer weissen russigen Flamme. Bei der Behandlung mit Kali giebt es Ammoniak und Wasserstoff.

Eine weingeistige Kalilösung, mit einer weingeistigen Auflösung des Oeles gemengt, erstarrt, wie Bittermandelöl in diesem Falle, zu einer krystallinischen Masse.

Dieses Oel zeigt hinsichtlich seiner Charaktere viel Analogie mit dem Bittermandelöl, es weicht aber durch seinen Stickstoffgehalt davon ab.

Bei der Einwirkung der Hitze zersetzt es sich und erzeugt eine krystallinische, in Wasser lösliche Säure, die ein in Warzen krystallisirbares Bleisalz geben kann.

Wir haben bereits gesehen, dass das durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Dracyl erzeugte Magma an siedendes Wasser eine Säure abtritt. Wir haben sie Nitrodracylsäure genannt. Man lässt sie mehrmals krystallisiren, um sie zu reinigen.

Sie ist weiss, glänzend, krystallisirt in feinen, prismatischen, zu Sternen gruppirten Nadeln, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr löslich in Alkohol.

Beim Erhitzen auf einem Platinbleche verflüchtigt sie sich, indem sie einen kaum merklichen kohligen Rückstand lässt. Sie sublimirt in Nadeln über.

Die Nitrodracylsäure giebt bei der Analyse folgende Formel:

$$C_{16} H_6 O_4 (N_2 O_4).$$

Sie verhält sich zu den Basen wie schwache Säuren. Sie treibt die Kohlensäure aus.

Die nitrodracylsauren Salze mit alkalischer Basis werden direct durch Sättigen der Säure vermittelst eines Alkali's oder durch Zersetzung eines kohlensauren Salzes erhalten. Sie sind sehr löslich in Wasser und krystallisiren.

Die Nitrodracylsäure bewirkt in den Eisenoxydulsalzen einen weissen Niederschlag, welcher beim Sieden roth wird. Die Eisenoxydsalze geben mit ihr keinen Niederschlag.

Das nitrodracylsaure Kupferoxyd erscheint in Gestalt eines grünen Pulvers, ist unlöslich in Wasser und Alkohol und wird durch Zersetzung des essigsauren Kupferoxyds durch die Säure erhalten.

Das neutrale Bleisalz erhält man, wenn man einen Ueberschuss von kohlensaurem Bleioxyd mit Nitrodracylsäure kocht. Es krystallisirt in schönen weissen zusammengehäuften Nadeln. Es ist löslich in Wasser.

Das Silbersalz wird wie das Bleisalz erhalten. Es erscheint in warzenförmigen Krystallen.

Die nitrodracylsauren Salze detoniren beim Erhitzen.

XVII.

Ueber die Zersetzungsproducte des Bernsteins durch die Hitze.

Von

Pelletier und ***Philipp Walter.***

(*Ann. de Chim. et de Phys. September* 1843. *p.* 89.)

Die Zersetzungsproducte des Bernsteins durch die Hitze haben schon lange die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen. Eins derselben, die Bernsteinsäure, war besonders der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, und man kann sagen,

dass ihre Geschichte mit der Wissenschaft fast auf gleicher Stufe steht. Die wachsartige oder vielmehr krystallinische Substanz, welche man daraus erhält, wurde von Colin und Robiquet, so gut es für ihre Zeit möglich war, untersucht. Man kennt aber keineswegs die Natur der brenzlichen Oele des Bernsteins, und man weiss nicht, auf welche Principien man sie zurückführen soll. In Folge unserer Arbeit über die Zersetzungsproducte des Fichtenharzes bei einer hohen Temperatur fand die Untersuchung der durch Destillation des Bernsteins gegebenen Substanzen ganz natürlich ihre Stelle. Wir haben sie daher unternommen, und wenn wir noch weit davon entfernt sind, sie ganz aufgeklärt zu haben, so hoffen wir doch, dass diese Abhandlung nicht ohne einiges Interesse sein wird. Wir werden keine neuen Körper kennen lehren; wenn es uns aber gelingt, die Destillationsproducte des Bernsteins in bekannte Reihen zu bringen, so wird unsere Arbeit nicht ohne Nutzen sein. Die Wissenschaft gewinnt eben so viel durch Arbeiten, durch die sie vereinfacht wird, als durch solche, die ihr Gebiet erweitern.

Wir haben, so zu sagen, die Frage da wieder aufgenommen, wo Robiquet und Colin sie im Jahre 1817 gelassen haben, und wenn wir im Anfange unserer Abhandlung nicht die Analyse ihrer Beobachtungen geben, so werden wir wenigstens daran erinnern oder die grösste Anzahl derselben anführen.

Es müssen hier die Phänomene der Destillation des Bernsteins erwähnt werden. Sie sind mit der grössten Genauigkeit von den erwähnten Chemikern beobachtet worden. Wird der Bernstein der Einwirkung der Hitze in einer gläsernen Retorte unterworfen, so wird er weich, kommt in Fluss, bläht sich beträchtlich auf und entwickelt Bernsteinsäure, Oel und brennbare Gase. Je nachdem sich die Säure entwickelt, nimmt das Aufblähen ab und hört bald ganz auf. Untersucht man alsdann den Rückstand nach dem Erkalten, so findet man, dass er einen ebenen, glasartigen Bruch und ein harziges Aussehen hat. Wenn man ihn dagegen ungestüm erhitzt, so siedet er sogleich lebhaft, ohne aufzuschwellen, und erzeugt dabei eine so grosse Menge Oel, dass es in Faden fliesst. Wenn endlich die Substanz ganz verkohlt scheint, so dass sich fast kein Oel mehr bildet, und man die Hitze so weit erhöht, dass die Retorte weich wird, so sublimirt eine gelbe Substanz von Wachsconsistenz über.

Die Destillation des Bernsteins bietet daher drei sehr bestimmte und durch die Natur der Producte, welche man erhält, charakterisirte Epochen dar, nämlich: die erste Epoche, welche sich durch die Bernsteinsäure und durch Oel, welches anfangs sehr flüssig und wenig gefärbt ist, nachher sehr braun, wässerig und gleichsam salbenartig wird, die zweite, welche sich durch eine grössere Menge Oel charakterisirt, dessen Flüssigkeit ziemlich bedeutend, dessen Farbe gelblich ist und das sich nur bei einer hohen Temperatur erzeugt; endlich die dritte Periode, welche sich durch die Erzeugung einer gelben, festen, von den vorigen ganz verschiedenen Substanz charakterisirt. Uebrigens entwickelt sich während der ganzen Operation Kohlenwasserstoffgas. [Thénard, Bd. V. S. 243 *).]

Da wir das Studium der Destillationsproducte des Bernsteins wieder vornehmen wollten, schien es uns rationell, selbst mit Weglassung der Bernsteinsäure, uns mit diesen Producten in der Ordnung zu beschäftigen, in der sie sich bei ihrem Entstehen zeigen. Wir bemerkten aber, dass, wenn wir diesen Gang befolgten, wir in grosse Schwierigkeiten bei der Anordnung gerathen würden. Wir werden daher zuerst mit der Untersuchung der letzten Producte anfangen. Diess ist übrigens die Ordnung des Tagebuches unserer Versuche, und es ist im Allgemeinen vortheilhaft, die Versuche in der Ordnung aufzuführen, in der sie angestellt wurden, wenn diess der Klarheit der Darstellung keinen Eintrag thut, indem die historische Ordnung immer einiges Interesse gewährt.

Untersuchung der wachsartigen Substanz des Bernsteins.

Diese Substanz, welche zuerst Vogel sen. in rohem Zustande und mit Oel verunreinigt erhielt, ist erst von Robiquet und Colin wirklich untersucht worden. Folgendes ist die Beschreibung, welche sie davon in rohem Zustande machen. „Nachdem man so gut wie möglich durch Pressen und Waschen das Oel abgeschieden hat, womit diese Substanz geschwängert sein kann, hat sie in der Kälte weder Geruch noch Geschmack. Sie hängt sich nicht so sehr an die Zähne an wie das gelbe Wachs. Siedender Alkohol löst davon nur sehr geringe Mengen auf. . .“

*) Robiquet u. Colin, *Annales de Chim. et de Phys. T. IV. p.* 326.

„Aether, sagen Robiquet und Colin weiter, ist das Auflösungsmittel, welches die meiste Wirkung auf diese Substanz zu äussern schien. Er löst sie schnell auf, selbst in der Kälte, und die freiwillige Verdunstung giebt sie unverändert wieder."

Robiquet und Colin zeigen nachher, dass die Alkalien ohne Reaction auf diese Substanz sind, dass die Salpetersäure sie in eine röthlich-gelbe harzartige Substanz verwandelt, welche nicht immer dieselbe ist. Woraus sie schliessen, dass sie kein reines Product ist, und dass sie in veränderlichen Mengen mit dem Oele verbunden zu sein scheint, welches ihrer Bildung vorausgeht und sie begleitet. Bei ihrer Reinigung gehen sie auf folgende Weise zu Werke:

Sie scheiden einen Theil der öligen Substanz davon ab, indem sie dieselbe lange in destillirtem Wasser kochen lassen. In der That bemerken sie, dass nach langem Sieden und nachdem sie das beigemengte Wasser dadurch daraus vertrieben haben, dass sie dieselbe einige Zeit im Flusse erhalten, ihre Oberfläche glatt und schimmernd wird, dass ihr Bruch krystallinisch ist. Man bemerkt in ihrem Innern eine Menge von kleinen Flittern, welche sich in allen Richtungen durchkreuzen. In diesem Zustande behandelten Colin und Robiquet die Substanz mit Aether. Die Auflösung erfolgt nicht mehr vollständig. Alle diese Flitter scheiden sich ab und bilden in der Flüssigkeit einen schönen gelben Absatz. Durch freiwillige Verdunstung des Aethers erhielten Robiquet und Colin eine *ölige* oder vielmehr *harzige Substanz*, welche fest, aber nicht mehr bröcklich ist und zwischen den Fingern weich wird. Robiquet und Colin liessen diese Substanz bei Seite und beschäftigten sich nur mit der gelben Substanz.

„Die Flitter, auf ein Filter zusammengebracht und gehörig mit Aether gewaschen, haben eine glänzend gelbe und ganz reine Farbe. Sie bilden bei ihrer Vereinigung glimmerartige Platten, welche mit dem natürlichen Uranoxyd ziemlich viel Aehnlichkeit haben. Nachdem diese Substanz so von aller öligen Substanz befreit ist, wird sie weder durch Wasser noch durch Alkohol angegriffen. Aether färbt sie kaum. Salpetersäure verhält sich zu ihr wie zur rohen Substanz. Setzt man sie der Einwirkung einer heftigen Wärme aus, so verflüchtigt sie sich zum Theil, zum Theil wird sie zersetzt. Es bleibt ein wenig Kohle zurück, wenn der Versuch in einem verschlossenen Gefässe angestellt

wurde. Endlich haben wir bis jetzt keine bedeutende Eigenschaft an dieser Substanz entdeckt."

Seit der Arbeit von Robiquet und Colin ist (mit Ausnahme der Bernsteinsäure) nichts Merkwürdiges über die Destillationsproducte des Bernsteins bekannt gemacht worden. Indessen wollen wir eine Arbeit von Drapiez über diesen Gegenstand anführen, welche in dem Lehrbuche der Chemie von Berzelius, Bd. VI, erwähnt wird. Wir fühlen uns aber verpflichtet, zu erklären, dass Robiquet's und Colin's Arbeit, die in dem Werke von Berzelius nicht angeführt worden ist, diese bei weitem zu übertreffen scheint, obwohl darin eine ziemlich grosse Anzahl von Elementaranalysen aufgeführt sind. Indessen glauben wir nicht, dass diese Elementaranalysen eine strenge Kritik aushalten können.

Laurent vermuthet in einer Abhandlung über einige Brenzproducte, die besonders von dem Theere der zum Leuchtgase angewandten fetten Substanzen erhalten wurden, ohne sich auf Versuche zu gründen, dass die gelbe Substanz von Robiquet und Colin Chrysen ist, welches er hauptsächlich aus dem Theere des Oeles erhielt. Indessen bemerkt er weiter unten, dass die krystallinische Substanz des Bernsteins zufolge der Charaktere, welche ihr Drapiez ertheilt, und der Analyse dieses Chemikers nicht dieselbe Substanz sein kann.

Wir wollen jetzt zu unsern eigenen Beobachtungen übergehen. Wenn man die durch Destillation des Bernsteins erhaltene wachsartige Substanz in der Kälte mit Aether behandelt, so erhält man die glimmerartige Substanz von Robiquet und Colin. Löst man aber diese Substanz wieder in absolutem und siedendem Alkohol auf, indem man nicht so viel Alkohol mit ihr zusammenbringt, dass derselbe die ganze Masse auflöst, so bemerkt man, dass die Substanz, welche sich nicht auflöst, weit dunkler gelb, weniger glimmerartig und mehr pulverig ist als die ursprüngliche Substanz, dass ferner die, welche beim Verdunsten der ersten Portionen Aether oder bei seinem Erkalten krystallisirt, ein stärkeres Gelb als die erste besitzt. Endlich erhält man nach fast vollständiger Abdampfung des Aethers eine krystallinische Substanz von noch weniger dunkler Farbe.

Wenn wir jedes dieser drei Producte in Alkohol besonders auflösen, so verhalten sie sich noch auf dieselbe Weise. Man findet alsdann in der Mutterlauge die sehr gelbe Substanz, die

sich nicht auflöst, die nicht so gelbe Substanz, welche zuerst krystallisirt, die noch blässere Substanz.

Endlich sahen wir, nach mehr als zwanzigmaliger Behandlung, wobei wir dafür Sorge trugen, die durch Farbe und Löslichkeit analogen Substanzen zusammenzubringen, ungeachtet aller unserer Sorgfalt einen grossen Theil unserer Substanzen verschwinden. Inmitten dieser zahlreichen Manipulationen erhielten wir nur zwei Substanzen; die eine, in sehr geringer Menge, war pulverig, kaum krystallinisch, von schöner gelber Farbe, in kaltem Alkohol unlöslich, kaum löslich in siedendem Alkohol und Aether. Die zweite war weiss, in feinen, flachen Nadeln, löslicher in Alkohol und Aether. Diese letztere Substanz ist wirklich die eigenthümliche krystallinische Substanz, welche das brenzliche Wachs des Bernsteins ausmacht. Sie steht mit der in Alkohol unlöslichen gelben Substanz in dem Verhältnisse von 90 zu 10. Ehe wir uns aber mit der Untersuchung dieser beiden Substanzen beschäftigen, wollen wir etwas über die klebrige harzige Substanz sagen, welche Robiquet und Colin in den ätherhaltigen Mutterlaugen, die über ihrer krystallinischen Substanz standen, gefunden haben.

Es würde zu umständlich sein, in die Details der Behandlungen einzugehen, denen wir sie unterworfen haben. Wir wollen nur erwähnen, dass wir durch Behandlung mit Aether und Alkohol von verschiedenen Graden 1) Oel, 2) gelbe Substanz, 3) weisse krystallinische Substanz, 4) eine in Alkohol sehr lösliche bituminöse braune Substanz, welche den nicht sauren Charakter des Pyretins von Berzelius hat, erhalten haben.

Wir kommen jetzt zu der gelben und zu der krystallinischen weissen Substanz.

Gelbe Substanz des Bernsteins.

Diese Substanz ist, wie wir erwähnt haben, gelb, in Wasser unlöslich, kaum löslich in siedendem Alkohol und Aether. Sie ist mehr pulverig als krystallinisch. Sie erfordert zum Schmelzen eine Temperatur von 240°. Alsdann verflüchtigt sie sich, aber nicht, ohne sich grossentheils zu zersetzen.

Salpetersäure greift sie in der Wärme an und verwandelt sie in eine rothgelbe harzige Substanz. Schwefelsäure hat in der Kälte keine merkliche Wirkung auf diese Substanz. In der Wärme löst sie dieselbe auf, wobei sie sich dunkelblau färbt, indem sie etwas in's Grüne fällt.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure in der Wärme verwandelt sie sich in eine harzartige rothe Substanz.

Bei der Elementaranalyse giebt sie folgende Resultate: 0,116 Gr. Substanz gaben 0,396 Gr. Kohlensäure und 0,061 Gr. Wasser. Diess giebt:

Kohlenstoff	94,4
Wasserstoff	5,8
	100,2.

Die Resultate dieser Analyse und die Eigenschaften dieser Substanz lassen sie uns als identisch mit der Substanz betrachten, die Laurent Chrysen genannt hat und die wir bereits erwähnt haben. Wir haben nur einen geringen Unterschied dabei gefunden. Laurent sagt, dass das Chrysen in der Kälte durch Schwefelsäure eine braunrothe Farbe annimmt, welche hier und da durch violette Farben nüancirt ist, dass es in der Wärme eine sehr schöne dunkelgrüne Farbe erhält. Unsere Substanz wird in ganz reinem Zustande in der Kälte durch Schwefelsäure nicht angegriffen, und in der Wärme ist die Farbe vielmehr blau als grün. Wenn sie aber Spuren von Oel zurückhält, so nimmt sie in der Kälte eine violett-rothe Farbe an und ist in der Wärme grünlich. Bei dem Chrysen von Laurent rührte vielleicht die anfangs rothe, nachher grüne Farbe, welche es zeigte, von einigen Spuren Oel her.

Wir sind überzeugt, dass die beiden Substanzen identisch sind, und wir werden auf so geringe Nüancen nicht die Existenz einer neuen Substanz gründen. Uebrigens wird man vielleicht eines Tages finden, dass diese gelbe Substanz von der folgenden sich nur durch zufällige Beimengung irgend einer stark gefärbten Substanz unterscheidet.

Von der weissen krystallinischen Substanz.

Die zweite Substanz, die weit reichlicher als die erstere in der wachsartigen Substanz des Bernsteins vorkommt, hat folgende Charaktere:

Sie ist weiss, krystallinisch, ohne Geschmack, ohne Geruch, kaum löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in Aether, aber löslicher als die vorige, löslich bei der Temperatur von 160° C. Beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen erfordert sie, um sich zu verflüchtigen, eine Temperatur über 300° und geht wie ein Wachs über. Indessen zersetzt sich eine geringe Menge,

indem sie ein wenig Kohle zurücklässt. Sie löst sich in den fixen und flüchtigen Oelen auf. Alkalien äussern keine Wirkung auf sie. In der Kälte greifen Mineralsäuren sie nicht an. In der Wärme löst die Schwefelsäure sie auf und nimmt eine dunkelblaue Farbe ohne grüne Nüance an. Sie verkohlt sich bald. Wenn man, ehe diese letztere Wirkung stattfindet, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so entfärbt sie sich. Sie färbt sich von Neuem durch Concentriren. Salpetersäure in der Wärme greift sie an und verwandelt sie in eine harzartige gelbe Substanz.

Indem wir jetzt zu der Elementaranalyse dieser Substanz übergehen, erhalten wir:

I. Substanz 0,24
Kohlensäure 0,83
Wasser 0,122.

II. 0,22 Gr. Substanz gaben 0,758 Gr. Kohlensäure und 0,116 Gr. Wasser.

III. 0,246 Gr. Substanz gaben 0,853 Gr. Kohlensäure und 0,123 Gr. Wasser.

Diess giebt auf 100 Theile:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	95,6	95,3	95,8
Wasserstoff	5,6	5,8	5,5
	101,2	101,1	101,3.

Zufolge dieser Resultate sind wir berechtigt, die weisse krystallinische Substanz des Bernsteins und das Idrialin von Dumas als identisch zu betrachten. Es fragt sich, ob sie nicht blos isomerisch sein könnten. Wir glauben es nicht, denn es scheint uns rationell, die Identität zweier Körper anzunehmen, die bei derselben Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften der Beobachtung nur Unterschiede von untergeordnetem Range darbieten, welche sich durch die Anwesenheit einiger Spuren von fremdartigen Substanzen erklären lassen. Wir wollen daher diese beiden Substanzen vergleichen.

Zuerst fast dieselbe Zusammensetzung, dieselbe Unlöslichkeit in den Auflösungsmitteln, nur dass unsere Substanz etwas löslicher in Alkohol und Aether zu sein scheint. Bekanntlich vermehrt aber eine geringe Menge von Chrysen um vieles die Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit der weissen Substanz. Nun hat aber Dumas immer nur *sehr geringe Mengen* von Idrialin zu seiner Ver-

fügung gehabt, und vielleicht hat er es durch wiederholte Krystallisationen nicht bis auf den äussersten Grad der Reinheit gebracht. Gewiss ist, dass er es immer gelb gefärbt gehabt hat. Aber die Einwirkung der Schwefelsäure und diese blaue Färbung scheint uns ein so hervorstechender Charakter zu sein, dass wir kein Bedenken trugen, ihn als entscheidend bei der Frage zu betrachten, aus Mangel an einem Beweise für das Gegentheil. Aber das Chrysen, wird man sagen, gab auch eine blaue Farbe. Aber diese beiden Substanzen bilden sich zusammen, *sind isomerisch* und der Uebergang der einen in die andere hängt vielleicht von einem sehr geringen Umstande ab. Es ist daher gar nicht zu verwundern, dass sie unter dem Einflusse eines so mächtigen Agens, wie die Schwefelsäure ist, bei derselben Zusammensetzung dasselbe Product geben.

Wir bemerken noch, dass das Idrialin zuerst durch Destillation eines in dem Quecksilberbergwerke von Idria gefundenen Lignits erhalten wurde. Man hat es in keinem andern Lignite gefunden. Man kann daher annehmen, dass es der Lignit genannten Mineralspecies fremd ist. Es kommt daher von einer in dem Lignite enthaltenen fremdartigen Substanz her. Nun weiss man aber, dass in den Ligniten häufig Bernstein gefunden worden ist. Der von Idria enthält vielleicht diese Substanz, aber in einem durch die Einwirkung der Erdwärme schon modificirten Zustande. Wie dem auch sei, so kann die weisse Substanz des Bernsteins, mag man sie nun als identisch mit dem Idrialin, oder, unserer Meinung entgegen, blos als isomerisch mit dem Idrialin betrachten (und alsdann könnte man sie *Succisteren* nennen), mit keiner andern brenzlichen, festen und krystallinischen Substanz verwechselt werden. Sie unterscheidet sich durch ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung gänzlich von dem Naphtalin, dem Resisteren und dem Paraffin. Sie nähert sich mehr dem Paranaphtalin. Als wir jedoch diese beiden Substanzen, so sehr als das wenige Paranaphtalin, das wir zu unserer Verfügung hatten, es uns gestattete, untersuchten, bemerkten wir in der Einwirkung der Agentien Unterschiede. Uebrigens müssen Analysen die Frage entscheiden.

Es bliebe daher noch die Substanz übrig, welche Laurent *Pyren* genannt hat, welches er aus dem Theer der fetten Körper durch Verfahrungsarten erhielt, die denen ziemlich ähnlich sind, *welche wir*, um das *Succisteren* zu erhalten, angewandt haben,

und das sich durch seine Eigenschaften nur wenig von unserer Substanz unterscheidet. Aber nach Laurent schmilzt das Pyren bei 170° und 180°. Unsere Substanz schmilzt gegen 160° bis 162°. Sie wird durch Schwefelsäure in der Wärme schwarz. Laurent führt die blaue Farbe nicht an, er sagt blos, dass sie grün wird, wenn sie Chrysen zurückhält. Endlich ist seine Formel:

C_5 oder C_{30} = 93,88
H_2 - H_{12} = 6,12,

woraus sich der Isomerismus nicht mit dem Idrialin, sondern mit dem Paranaphtalin ergiebt.

Brenzliches Oel des Bernsteins.

Das Studium der brenzlichen Oele ist voller Schwierigkeiten, bietet eine lange und widrige Arbeit dar und endigt sich fast immer mit Resultaten, die nicht ganz zufriedenstellend sind. Von dieser Art ist das, welches wir mit den brenzlichen Oelen des Bernsteins unternommen haben, indem wir durch die positiven Resultate ermuthigt wurden, die wir nach vieler Mühe durch die Untersuchung der brenzlichen Oele des Fichtenharzes erhalten hatten. Man wird aber bald sehen, dass wir uns nicht unter denselben Umständen befanden.

Die Hauptursache der Schwierigkeiten, welche bei dem Studium der brenzlichen Oele stattfinden, besteht darin, dass das ölige Product, welches man durch die Zersetzung einer organischen Substanz erhält, immer aus mehreren Oelen gebildet ist, die oft nur sehr wenig sich durch ihre Eigenschaften von einander unterscheiden, die oft mit einander isomerisch sind, die sich gegenseitig anziehen und festhalten, obwohl sie für sich allein, und wenn es gelingt, sie von einander abzuscheiden, verschiedene Grade der Flüchtigkeit haben. Hierzu kommt noch, dass einige dieser Oele sich nicht ganz verflüchtigen können, ohne dass ein Theil sich zersetzt, wobei sich neue Producte bilden. Eine eben so grosse Schwierigkeit rührt von der Veränderlichkeit der Producte her, welche sich je nach den Temperaturen bilden, und diese Veränderlichkeit war bei unseren Untersuchungen grösser, als sich voraussehen liess. Wir sind geneigt, die brenzlichen Oele in zwei Classen einzutheilen. In die erste Classe setzen wir die brenzlichen Oele, welche sich den in den Pflanzen enthaltenen flüchtigen Oelen nähern. Der Hauptcharakter der in dieser Classe enthaltenen Oele ist, dass sie nach Art des Terpentinöles sich in der Kälte durch Schwefelsäure zersetzen lassen.

Die zweite Classe umfasst die brenzlichen Oele, welche in der Kälte durch concentrirte Schwefelsäure sich nicht verändern lassen, wie (die reinste) Naphta, das Retinaphten und das Eupion.

Im Allgemeinen gehören diejenigen brenzlichen Oele, welche aus der Einwirkung einer noch nicht sehr hohen Temperatur auf die organischen Substanzen entstehen, zu der ersten Classe. Diese Oele scheinen noch der organischen Natur anzugehören, und als organisirte Substanzen, oder als Substanzen, die fast unmittelbar davon abstammen, lassen sie sich durch chemische Agentien leicht zerstören oder verändern. Diejenigen brenzlichen Oele, die sich unter dem Einflusse einer hohen Temperatur gebildet haben, gehören zur zweiten Classe. Je mehr diese Temperatur gesteigert worden ist, desto mehr entfernt sich das erhaltene Oel von den vorigen. Sie lassen sich durch starke Agentien um so weniger angreifen, ein je grösseres Bestreben sie haben, sich mit ihnen zu verbinden, nach Art der unorganischen Substanzen.

Wenn wir z. B. von Terpentinöl völlig befreites Fichtenharz der Destillation in einer Retorte unterwerfen, so wird es bei einer Temperatur, die kaum Dunkelrothglühhitze erreicht, zersetzt und giebt ein brenzliches Oel, welches sich durch Schwefelsäure völlig zersetzen lässt. Wird dagegen das Harz einer heftigen Hitze unterworfen, indem man es in bis zum Hellrothglühen erhitzte Cylinder fallen lässt, so giebt es ölige Producte, die grösstentheils aus ölartigen Kohlenwasserstoffen bestehen und sich in der Kälte durch Schwefelsäure nicht angreifen lassen.

Nun sind aber die bei der Destillation des Bernsteins nach dem gewöhnlichen Verfahren erhaltenen beiden brenzlichen Oele unter dem Einflusse einer nicht sehr hohen Temperatur erzeugt worden. Die Operation wird in einer gläsernen Retorte vorgenommen, oder kann darin vorgenommen werden. Das erstere geht immer über, ehe die Retorte glüht, und die zweite bei kaum Dunkelrothglühhitze. Auch werden diese beiden Oele in der Kälte sehr lebhaft durch concentrirte Schwefelsäure angegriffen, besonders das erstere. Besonders findet mit derselben eine lebhafte Wärmeentwickelung statt. Wir werden auf diese Reaction zurückkommen. Wir wollen noch bemerken, dass jedes dieser beiden Oele selbst aus mehreren Oelen besteht; denn wenn man sie rectificiren will, so kann man durch die Destillation nicht Pro*ducte erhalten*, welche bei constanten Graden sieden. So kommt

das erste Oel bei 110° in's Sieden, aber sein Siedepunct stieg allmählig bis zu 260° und noch immer höher. Das zweite Oel fing bei 140° zu sieden an, und sein Siedepunct erhob sich bis über 300° und bildete gegen das Ende eine salbenartige Substanz, von der die bei der wachsartigen Substanz angeführten Producte erhalten wurden. Als wir diese Oele von Neuem rectificirten, erhielten wir immer Producte mit immer mehr steigendem Siedepuncte, ohne jemals fixe Puncte zu haben und ohne ganz bestimmte Durchschnitte angeben zu können.

Indem wir daher dieses Reinigungsverfahren aufgaben, untersuchten wir, ob die Einwirkung chemischer Auflösungsmittel uns besser gelingen würde. Es misslang uns gleichfalls, aber nicht, ohne einige Beobachtungen zu machen, die geeignet sind, einiges Licht auf ihre Zusammensetzung zu werfen. So lehrte uns die ganz negative und nicht sehr merkliche Reaction des Kali's auf das zweite Oel, und die weniger merkliche auf das erstere, dass sie sich nicht verseifen liessen und dass sie weder Kreosot noch Phenyl enthielten.

Wir kommen jetzt auf die Reaction der concentrirten Schwefelsäure auf das erstere Oel zurück und bemerken dabei, dass das auf diese Weise behandelte und das von der sich absetzenden bituminösen Schwefelsäure abgeschiedene Oel eine schöne violette Farbe besitzt, die es durch Destillation verliert, die es aber wieder erhält, wenn man es wieder mit Schwefelsäure behandelt. Das zweite Oel, ebenfalls mit Schwefelsäure behandelt, nimmt eine rosenrothe, aber nicht die violette Farbe an. Bei jeder Behandlung werden die Farben schwächer, und die gelbe Farbe tritt ein. Durch Destillation werden sie wieder weiss. Endlich wurde nach einer ziemlich grossen Anzahl von Behandlungen, bei denen immer eine gewisse Menge von Producten verschwand und die Unterschiede zwischen den beiden Oelen sich zu verlieren schienen, aus den beiden Oelen eine ölige, sehr weisse und sehr flüssige Flüssigkeit erhalten, die sich durch Schwefelsäure nicht mehr färbte, aber sie selbst noch ein wenig färbte.

Das erstere Bernsteinöl erhitzte sich bei der Behandlung mit trockener Chlorwasserstoffsäure, die in gasförmigem Zustande hineingeleitet wurde, merklich und nahm eine ziemlich intensive blaue Farbe an. In diesem Zustande hatte das Oel, wenn es der Luft ausgesetzt wurde, um die Entwickelung des Ueberschusses von Chlorwasserstoffsäure zu erleichtern, die Farbe und den Ge-

ruch des Kajeputöls. Beim Waschen mit Wasser verlor es seine Chlorwasserstoffsäure und seine blaue Farbe. Es war alsdann etwas blassgelblich und sein Geruch war modificirt. Es bildete sich keine dem künstlichen Campher analoge Substanz, selbst wenn die Chlorwasserstoffsäure aus dem ersteren Bernsteinöle langsam entwickelt wurde.

Das zweite Bernsteinöl färbte sich bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffgas nicht blau. Bei fortgesetzter Behandlung nahm es eine Bernsteinfarbe und einen bituminösen Geruch an.

Das erstere Bernsteinöl färbte sich anfangs bei der Behandlung mit Chlor unter dem Einflusse einer gewissen Menge von Chlorwasserstoffsäure, die sich bildete, blau. Diese Farbe verschwand bald.

Das zweite Oel gab, wie man es erwarten durfte, keine blaue Farbe. Endlich gaben beide unter dem Einflusse des Chlors eine ölige, dicke, durchsichtige gelbe Substanz, die schwerer als Wasser und weniger entzündlich war, als es diese Oele vor ihrer Behandlung gewesen waren. Als sie vermittelst eines baumwollenen Dochtes verbrannt wurden, hatte die rothe Flamme einen grünen Rand. Beim Brennen verbreiteten beide einen Dampf, der an den des Chlorretinyls und des Chlorretinaphtens erinnerte, weniger pikant war als der des letzteren, mehr als der des ersteren. Uebrigens zeigten die beiden Producte bei ihrer Vergleichung mit einander keinen sehr merklichen Unterschied.

Zum Schlusse unserer Abhandlung wollen wir hier noch die Tabelle geben, welche die Resultate der Analyse dieser bei verschiedenen Graden siedenden Oele enthält.

Erstes Oel.

I. Ueber wasserfreier Phosphorsäure destillirtes Oel, das zwischen 130° und 175° C. siedet.

Angewandte Substanz	0,272 Gr.
Kohlensäure . . .	0,872 -
Wasser	0,277 -

Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff	88,7
Wasserstoff	11,3
	100,0.

Dichtigkeit des Dampfes . . .	4,3
Luftdruck	0,76 M.
Temperatur der Luft	29°
wirkliche Temperatur des Bades	235°
Rauminhalt des Ballons . . .	222 Cb. C.
Gewichtsüberschuss des Ballons .	0,414 Gr.

Die Analyse und die Dichtigkeit des Dampfes stimmen mit der Formel $C_{36} H_{28}$ überein. Wirklich hat man:

$C_{36} = 88,6$
$H_{28} = 11,4.$

Berechnete Dichtigkeit 4,27.

II. Ueber wasserfreier Phosphorsäure destillirtes Oel, das zwischen 175° und 255° C. siedet.

Angewandte Substanz	0,241 Gr.
Kohlensäure . . .	0,772 -
Wasser	0,249 -

Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff	88,62
Wasserstoff	11,46
	100,08.

III. Oel, das zwischen 210° und 300° C. siedet.

Angewandte Substanz	0,208 Gr.
Kohlensäure	0,676 -
Wasser	0,195 -

Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff	89,9
Wasserstoff	10,4
	100,3.

IV. Oel, das zwischen 250° und 370° C. siedet.

Angewandte Substanz	0,201 Gr.
Kohlensäure . . .	0,652 -
Wasser	0,194 -

Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff	89,7
Wasserstoff	10,7
	100,4.

Zweites Oel.

I. Ueber Kalium und wasserfreier Phosphorsäure destillirt Oel, das zwischen 130° und 180° C. siedet.

Angewandte Substanz	0,198 Gr.
Kohlensäure . . .	0,637 -
Wasser	0,200 -

Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff	88,8
Wasserstoff	11,2
	100,0.

II. Ueber Kalium und wasserfreier Phosphorsäure destillir Oel, das zwischen 250° und 270° C. siedet.

Angewandte Substanz	0,254 Gr.
Kohlensäure . . .	0,824 -
Wasser	0,254 -

Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff	89,7
Wasserstoff	11,1
	100,8.

III. Mit Kalium und wasserfreier Phosphorsäure behandel Oel, das zwischen 260° und 280° C. siedet.

Angewandte Substanz	0,258 Gr.
Kohlensäure . . .	0,837 -
Wasser	0,262 -

Zusammensetzung in 100 Theilen:

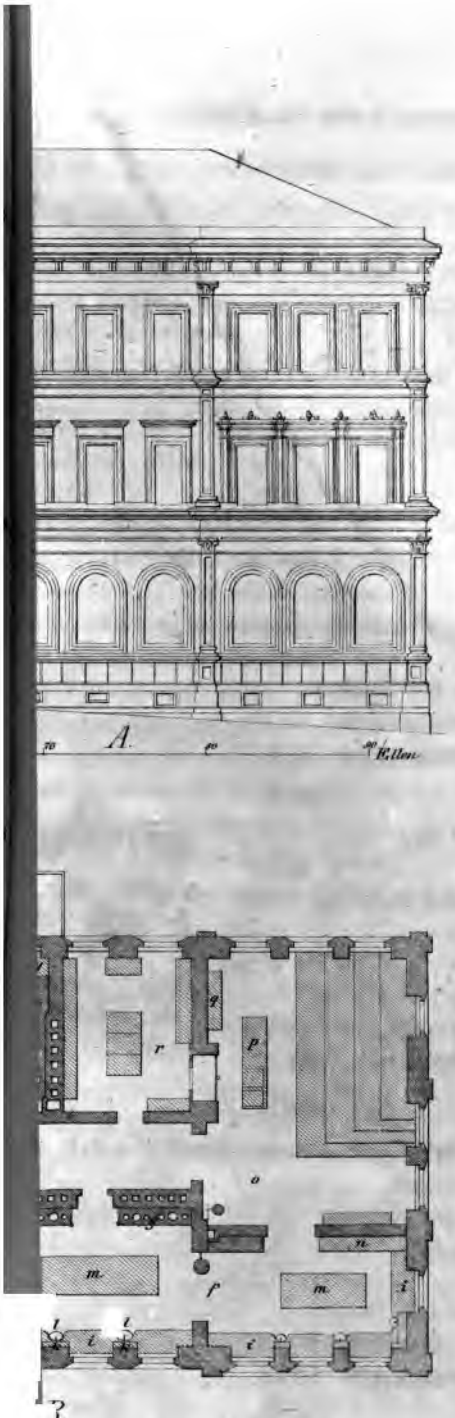
Kohlenstoff	89,7
Wasserstoff	11,2
	100,9.

IV. Ueber wasserfreier Phosphorsäure destillirtes Oel, über 400° C. siedet.

Angewandte Substanz	0,281 Gr.
Kohlensäure . . .	0,919 -
Wasser	0,256 -

Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff	90,49
Wasserstoff	10,10
	100,59.


A.
Ellen
r
q
p
o
n
m
f
m
i
l
i
l
i

XVIII.

Ueber den Ursprung und die Zusammensetzung der Kaoline oder der Porcellanerden.

Von

Alex. Brogniart und ***Malaguti.***

2. Abhandlung.

In der ersten Abhandlung *) haben wir versucht, die äusseren Charaktere der Kaoline festzustellen, über die Zusammensetzung dieser Erdart genauere Mittheilungen zu machen, als man deren bisher besass, ferner nachzuweisen, aus welchem Minerale sie entstanden sind, und endlich kennen zu lehren, in welchem Verhältniss sie zur allgemeinen Schichtung der Erdrinde stehen, ihr so eigenthümliches Vorkommen in den sie umschliessenden Gebirgsarten, und zumal die Association und den beständigen Zusammenhang der Kaoline mit eisenhaltigen Felsarten; zuletzt haben wir noch aus diesen Beobachtungen einige theoretische Ideen über die Bildung dieser Mineralsubstanz abzuleiten uns bemüht.

In dieser zweiten Abhandlung haben wir uns vorgenommen, die Resultate der in dem Laboratorium zu Sèvres angestellten chemischen Versuche und die Betrachtungen, welche sich an dieselben anschliessen, mit den früher abgeleiteten Folgerungen zu vergleichen, um zu erfahren, ob diese beiden verschiedenen Wege der Beobachtung und Erklärung vielleicht zur Ableitung eines allgemeinen Resultates sich eine gegenseitige Stütze gewähren. Endlich wollen wir mit der Untersuchung unsere Abhandlung schliessen, ob es nothwendig sei, sich des natürlichen Thonsilicates, des Kaolins, zu bedienen, um sich ein wirkliches Porcellan zu verschaffen, oder ob man dasselbe nicht auch auf künstlichem Wege durch Zusammensetzung der erdigen Elemente nach denselben Mengenverhältnissen bereiten könne.

---

*) Erste Abhandlung s. in dies. Journ. B. XVII. S. 118. Vollständig findet sich dieselbe in den *Archives du Mus. d'Hist. nat. T. I. p.* 243; mit 8 Tafeln.

Cap. IV. Von der rationellen Zusammensetzung der Kaoline; Vergleichung zwischen der Zusammensetzung der Feldspathe und derjenigen des von Säuren nicht angreifbaren Theiles der Kaoline.

§. 1. Um hinsichtlich der Betrachtungen über die Zusammensetzung und die Entstehung der Kaoline in einem geregelten Ideengange zu bleiben, haben wir es für nöthig erachtet, zuerst unsere Aufmerksamkeit auf solche Feldspathe zu wenden, deren Vorkommen und Lagerung hinlänglich bekannt sind, und welche daher eine Vergleichung zu machen erlauben zwischen ihrer Zusammensetzung und derjenigen der Kaoline, die, zufolge ihrer geognostischen Verhältnisse, von denselben herzurühren scheinen.

Die Analysen dieser Feldspathe wurden ausgeführt durch Aufschliessen des Minerals mittelst Fluorwasserstoffsäure, indem die Kieselerde noch durch eine besondere Behandlung mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron bestimmt wurde. Diese zweite Behandlung hatte zum Zweck, nicht allein die Kieselerde direct zu bestimmen, sondern auch die bei der ersten Analyse gefundene Thonerdemenge zu controliren. (Man sehe Tab. No. 1.)

Die Tabelle No. 1. A enthält die Resultate der Analyse von acht sehr gut krystallisirten Feldspathen. Von diesen acht Feldspathen haben 7 offenbar dieselbe Zusammensetzung, wenigstens sind die Verhältnisse der Sauerstoffmengen der Kieselerde, Thonerde, des Kali's u. s. w. bei allen diesen dieselben. Nur der Feldspath No. 6 (von Dixon-Place) bietet eine abweichende Zusammensetzung dar; es steht nämlich in demselben die Sauerstoffmenge der Säure zu der der Basen in dem Verhältnisse von 1 : 2, anstatt 1 : 3, wie bei den andern *).

Wenn man die Tabelle über die Zusammensetzung der Kaoline (Tab. No. 1. B) vergleicht, deren Lagerung mit den meisten der analysirten Feldspathe gleich zu sein scheint, so wird man sehen, dass 5 bis 6 dieselbe Zusammensetzungsformel erhalten,

*) Ein etwas trüber Feldspath von der Küste von Coromandel, analysirt zu Sèvres, zeigt beinahe dieselbe Zusammensetzung:

Kieselerde	61,50
Thonerde	23,36
Kali mit sehr wenig Natron	9,50
Kalk	4,63.

und wenn die sechste Varietät auch eine besondere und abweichende Formel verlangt, so findet man genau, dass der ihr entsprechende Feldspath ebenfalls eine eigenthümliche Zusammensetzung besitzt.

Wie nun auch die eigentliche Zusammensetzung der Kaoline sein mag (ein Gegenstand, auf den wir später zurückkommen werden), so sieht man doch schon jetzt, dass dieselbe gleichförmig ist, ferner dass die Ursache dieser Gleichförmigkeit dieselbe sei, und dass diese Ursache von 6 in 5 Fällen genau diejenige ist, welche schon in der ersten Abhandlung festzustellen versucht wurde.

§. 2. Nachdem wir nun so gut wie möglich das Verhältniss, welches zwischen dem ursprünglichen reinen Feldspath und dem aus ihm entstandenen Kaolin besteht, zu erforschen versucht haben, wollen wir jetzt den in der Zersetzung begriffenen Feldspath hinsichtlich seiner Zusammensetzung vergleichen mit dem Kaolin, welchen Zustand man für die letzte Phase seiner Zersetzung ansieht. Wir sind so glücklich, Probestücke von folgenden feldspathartigen Felsarten zu besitzen, die uns alle günstigen Bedingungen für eine solche Untersuchung gewähren:

1) Einen Feldspath, *Mondstein* genannt, der zu Kandy auf der Insel Ceylon zu Schmucksachen verwandt wird. Diess Mineral zeigte an einem und demselben Stücke: a) den Feldspath, durch eine anfangende Zersetzung in einem zerreiblichen Zustande sich befindend, aber noch durchscheinend und vollkommen krystallinisch; b) denselben Feldspath mit einem durchaus perlmutterartigen Glanze, einer grösseren Zerreiblichkeit und einer milchweissen Farbe; endlich c) denselben gänzlich verändert und in eine weisse erdige, mit Quarz vermengte Masse umgewandelt.

2) Einen ganz veränderten Feldspath, unrein, aber mit noch bestimmbarer Form, von Bilin in Böhmen.

3) Einen halb zersetzten Feldspath von Aue bei Schneeberg, welcher noch die blätterige Structur des Feldspaths besitzt.

Die drei Substanzen a, b, c des ersten Minerals wurden mit der grössten Sorgfalt von einander getrennt und der Analyse unterworfen; bei a und b wurde derselbe Gang der Analyse befolgt, wie bei den Feldspathen der Tabelle No. 1, jedoch mit der Vorsicht, dass die Substanz b, welche ein wenig zersetzt zu sein schien, nach einander mit kochender Schwefelsäure und mit Kali

behandelt wurde, um auf diese Weise eine sehr kleine Menge von thonartiger Masse zu entfernen.

Die weisse erdige Substanz c ist nach der Methode analysirt worden, wie sie bei allen rationellen Analysen der Kaoline angewandt und die später näher beschrieben werden wird.

Die Resultate dieser Analyse sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

	Kieselerde.	Thonerde.	Kali.	Kalk.	Magnesia.	Feuchtigkeit u. Verlust.	Totalmenge.
a) Feldspath, genannt Mondstein, in dem Zustande anfangender Zersetzung, aber noch durchscheinend.	64,00	19,43	14,81	00,42	00,20	1,14	100
b) Feldspath, genannt Mondstein, stärker zersetzt, mit perlmutterartigem Glanze und von milchweisser Farbe.	67,10	17,10	13,50	00,52	Spur	1,00	100

	Kieselerde.	Thonerde.	Wasser.	Eisenoxyd, Kalk, Kali.	Rückstand.	Verlust.	Totalmenge.
c) Feldspath, genannt Mondstein, völlig zersetzt, als eine weisse erdige Masse, vermengt mitQuarzkörnern.	9,60	19,30	12,03	1,32	56,79	0,96	100

Die Identität der Zusammensetzung von a und b kann nicht bezweifelt werden, und die kleine Differenz rührt von einer kleinen, mit der Loupe deutlich zu erkennenden Menge Quarz her, die der Substanz b beigemischt war.

Die wahrhaft thonige Masse c, welche man als solche betrachten muss, sowohl nach ihren physischen wie chemischen Charakteren, zeigt eine sehr merkwürdige Zusammensetzung,

wenn man dieselbe vergleicht mit der allgemeinen Zusammensetzung der Kaoline; denn während diese im Allgemeinen mehr Kieselerde als Thonerde enthalten, so enthält der aus dem Mondstein entstandene Thon im Gegentheil weit mehr Thonerde als Kieselerde.

Das zweite Mineral (nämlich der Feldspath von Bilin in Böhmen) wurde gepulvert und geschlämmt und dann der Analyse mittelst der gewöhnlichen Behandlung mit Säuren und Alkalien unterworfen. Es wurden gefunden:

Kieselerde . .	62,23
Thonerde . .	5,03
Eisenoxyd . .	4,29
Manganoxyd .	3,42
Kalk	1,55
Magnesia und Kali	1,60
Wasser . . .	11,95
Rückstand . .	8,39
Verlust . . .	1,54
	100,00.

Es ist klar, dass die analysirte Substanz kein Thon ist. Dieselbe ist ohne allen Zweifel aus dem Feldspath entstanden, da dieselbe noch die Form desselben beibehalten hatte, und die Art der Zersetzung ist durchaus eigenthümlich und kann weder mit der des Mondsteins noch mit derjenigen des Feldspaths von Aue, wie man sogleich sehen wird, verglichen werden.

Der Rückstand von der vorhergehenden Behandlung hatte ein so ungleichförmiges Ansehen, dass die Untersuchung der Zusammensetzung desselben für völlig unnöthig erachtet wurde. Es ist anzunehmen, dass dieser Feldspath verändert worden ist durch eine der in unserer ersten Abhandlung (S. 255) erwähnten Umbildungen (*épigénies*), durch welche, wenn sie vollkommen ist, der Feldspath bald durch Steatit, bald durch Sand, bald durch Zinnoxyd ersetzt wird.

Das dritte Mineral, nämlich der halbzersetzte Feldspath von Aue bei Schneeberg, wurde, wie folgt, zusammengesetzt gefunden:

Thoniger, in Säuren auflöslicher Theil	14,46
Rückstand, von Säuren unangreifbar	85,54
	100,00.

Zusammensetzung des thonartigen Theiles:

Kieselerde	48,13
Thonerde	34,57
Wasser	13,55
erdige und alkalische Basen	5,11
	101,36.

Zusammensetzung des durch Säuren nicht angreifbaren Theiles:

Kieselerde	66,00
Thonerde	17,59
Kali . .	15,00
Kalk . .	0,40
Magnesia .	0,38
Verlust .	0,63
	100,00.

Der in Säuren unauflösliche Theil des in Zersetzung begriffenen Feldspaths von Aue ist also ein Feldspath, den man selbst als rein betrachten kann. Der erdige, von Säuren angreifbare Theil nähert sich in seiner Zusammensetzung gewissen Kaolinen, welche in der allgemeinen Tabelle der ersten Abhandlung angeführt worden sind, und unterscheidet sich wesentlich von der erdigen Masse des sogenannten Mondsteins, da dieser eine grössere Menge von Thonerde als von Kieselerde enthält, während bei jenem das Umgekehrte der Fall ist. Wenn man nun die Formeln dieser beiden erdigen, ohne Zweifel aus dem Feldspath ($A_3 K S_{12}$) entstandenen Substanzen berechnet, so findet man, dass die des Mondsteins $S A_2$ und die des Feldspaths von Aue $S_3 A_2$ sein wird *).

*) Diese Formeln sollen hier nur dazu dienen, eine Vergleichung zu erleichtern, nicht aber um wirklich eine Verbindung darzustellen; das Thonsilicat, welches in dem zersetzten Theile des Feldspaths von Aue enthalten ist, kann nicht $S_3 A_2$ sein, da die erdigen und alkalischen Basen, welche es begleiten, gewiss im Zustande von Silicaten zugegen sind.

Kann man annehmen, dass der Feldspath, wenn er verwittert, immer dieselben Verbindungen erzeuge? und, wenn man das Resultat der Analyse des Feldspaths von Bilin betrachtet, wird man behaupten können, dass der sich zersetzende Feldspath sich immer in ein Thonsilicat umwandle?

Man muss bedenken, dass, wenn man zur Auflösung der Frage über die Entstehung der Kaoline die unmittelbar durch die Natur gegebene Substanz untersuchen wollte, man nur die Unsicherheit unserer Kenntnisse vermehren und immer wieder zu mehr oder weniger wahrscheinlichen Voraussetzungen und Folgerungen geführt werden würde. Durch diese Betrachtung bewogen, haben wir uns bei folgenden Untersuchungen *rationeller Analysen* bedient, welche wir jetzt erklären wollen, um sodann aus denselben Folgerungen zu ziehen, welche freilich nicht völlig entscheidend sind (denn die Natur des Gegenstandes erlaubt dieses nicht), aber doch uns in den Stand setzen werden, den Kreis unserer Kenntnisse über diesen Gegenstand zu erweitern.

§. 3. Die *empirische Analyse* eines Kaolins ist eine solche, welche mit einer mehr oder weniger fein geschlämmten Substanz angestellt wird. Da diese Masse ein Gemenge ist von wirklichem Thone, von Theilchen der zersetzten Gebirgsart und von Quarz, so kann deren Zusammensetzung nur complicirt sein u. unmöglich zu einem wissenschaftlichen Resultate führen. Einen wirklichen Fortschritt in der Analyse der Thonarten im Allgemeinen hat man dadurch gemacht, dass man eine Methode entdeckt hat, welche durch Trennung der verschiedenartigen Elemente des thonigen Gemenges einem jeden seine besondere Zusammensetzung nachweist. Diese Methode ist die, welche bei *rationellen Analysen* angewandt wird, und sie besteht darin, dass man den eingemengten unreinen Thon durch aufeinander folgende und wiederholte Behandlung mit kochenden Säuren und Alkalien von dem Rückstande trennt. Diese Agentien lösen das Thonsilicat oder den thonigen Theil auf und wirken nicht ein auf die zerfallene Gebirgsart, den Quarz, Feldspath u. s. w.

Die saure Auflösung enthält die Thonerde und mehr oder weniger grosse Mengen anderer Basen. Die alkalische Auflösung enthält die Kieselerde, welche mit den Basen verbunden war. Nachdem der Ueberschuss von Schwefelsäure vertrieben

worden ist, fällt man die Thonerde durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak und sucht dann in der Flüssigkeit die sie begleitenden Basen; die Kieselerde wird auf gewöhnliche Weise abgeschieden.

Wenn wir auch bei einer wissenschaftlichen Betrachtung den grossen Vorzug der rationellen Analyse zugestehen, so glauben wir doch nicht, dass die Resultate derselben für so rein und genau betrachtet werden könnten, um aus denselben bestimmte chemische Formeln abzuleiten. Wenn man nämlich die Tabelle No. 2 überblickt, so wird man sehen, dass von den 31 kaolinischen Thonen es nur 3 sind, welche nicht ausser der Thonerde noch etwas Kalk, Magnesia, Kali oder Natron enthalten haben, und die Menge der letzteren Basen variirt zwischen 9,17 und 0,50 Theilen auf 100 Theile des reinen Thones. Die nach derselben Methode ausgeführten Analysen von Forchhammer zeigen eben dasselbe.

Da nun diese den Thon verunreinigenden Basen nur im Zustande von Silicaten vorhanden sein können, so muss also die Totalmenge der erhaltenen Kieselerde nicht allein die zu dem wirklichen Thone gehörige Quantität repräsentiren, sondern auch noch diejenige, welche mit den Basen verbunden ist, die denselben begleiten. Welche Methode giebt es, um durch das Gewicht diese beiden Quantitäten zu trennen? Es ist also, ungeachtet der unläugbaren Vorzüge der rationellen Methode, doch eine Unsicherheit in den Resultaten derselben vorhanden, welche uns zwingt, unsere Schlüsse nur mit grosser Vorsicht zu ziehen, welches auch hier von uns im Verlaufe der Untersuchung geschehen wird.

§. 4. Da uns nun die rationelle Analyse keine vollkommen genaue Vorstellung verschafft von der Zusammensetzung des Thones, so könnte man vermuthen, dass die vergleichende Untersuchung des denselben begleitenden steinigen Theiles von grosser Bedeutung sein könnte für die Aufklärung des Problems über das Wesen und die Entstehung der Kaoline. Die Kaoline nämlich entstehen offenbar durch Zersetzung einer Gebirgsart; es ist wahrscheinlich, dass die Bruchstücke der unzersetzten Felsart, welche sich den Kaolinen beigemengt findet, dem ursprünglichen Felsen angehören, aus dem der Kaolin entstanden ist. Aber dennoch würde nichts zu vageren Schlüssen uns verleiten, als die

Untersuchung dieser complicirten, ausserordentlich quarzreichen Substanzen, welche nur wenig oder gar nichts von dem Mineral enthalten, welches dem Kaolin seine Existenz gegeben hat. Da die Untersuchung der 31 Rückstände, zumal wenn sie in einem grossen Maassstabe ausgeführt würde, eine sehr unangenehme und langwierige Arbeit verursacht und, wie wir überzeugt sind, nur ausserordentlich zweifelhafte Resultate gegeben hätte, so haben wir es vorgezogen, dieselbe zu unterlassen.

§. 5. Die Tabelle No. 3 enthält die Zusammensetzung von wirklichen kaolinischen Thonen und die Formeln, welche derselben entsprechen. Ungeachtet einzelner Differenzen, so sind doch unter den untersuchten 31 Varietäten 24, welche, so zu sagen, ein gemeinschaftliches Band besitzen in dem Verhältniss des Wassers, verglichen mit dem der Thonerde, nämlich das Verhältniss von 1 zu 2. Unter diesen 24 giebt es wiederum 19, (die, welche in der Tabelle No. 3 mit Sternen bezeichnet sind), welche in ihrer Zusammensetzung nicht so bedeutend abweichen, um sie, ungeachtet ihrer verschiedenen Formeln, in verschiedene Abtheilungen zu zertrennen. Wenn man ausserdem durch ein passendes Mittel diese Differenzen verschwinden lassen oder doch schwächer machen kann, so scheint es uns, dass man diese so zahlreiche Gruppe ihrer Zusammensetzung und Entstehung nach als identisch betrachten könnte, unbeschadet der Einwürfe einer rein geognostischen Ordnung.

Wenn man die innere Natur zweier verschiedener Körper vergleichen will, so nimmt man bekanntlich zu den Reactionen seine Zuflucht, welche dieselben erleiden unter dem Einflusse gewisser, unter gleichen Umständen angewandter Reagentien. Wir haben nun auf folgende Art unsere Betrachtung angestellt: Wir nehmen an, dass diese 19 Kaoline wirklich 3 oder 4 verschiedene Arten darstellen; wenn wir nun dieselbe auf gleiche Weise, zum Beispiel mit einer Kalilösung von constanter Dichtigkeit, behandeln, und zwar so, dass Zeit, Temperatur, die relative Menge, überhaupt alle Umstände sich gleich bleiben, so werden wir also Kieselerde und Thonerde auflösen, deren Verhältnisse in Folge der Natur des Thonerdesilicates, welches diese Elemente zusammensetzen, variiren werden. Wir setzten voraus, dass eine Einwirkung dieser Art keinen Einfluss ausübe, weder auf den Quarz, noch auf die Bruchstücke der Gebirgsarten, welche

immer die Kaoline begleiten, und dass die Wirkung nur allein auf den eigentlichen Thon sich beziehe. Aber gleich bei den ersten Versuchen, welche wir in dieser Hinsicht anstellten, haben wir eine Erscheinung bemerkt, welche, ganz unserer Erwartung entgegen, dazu diente, die vorgenommene Untersuchung auf eine besondere Weise zu vereinfachen.

Wir haben nämlich beobachtet, dass, wenn man einen kaolinartigen Thon eine oder anderthalb Minuten lang in einer wässerigen Auflösung von kohlensäurefreiem Kali von der Dichtigkeit 1,075 kochen lässt, diese eine gewisse Quantität Kieselerde auflöst, ohne die geringste Spur von Thonerde. Wenn man dieser Behandlung eine bedeutende Menge der zu untersuchenden Substanz, entsprechend der Menge des in derselben enthaltenen wirklichen Thons, unterwirft, so gelangt man, mit wenigen Ausnahmen, dahin, reine Kieselerde in einem solchen Verhältnisse aufzulösen, dass die ursprünglichen Formeln merklich modificirt werden, und in den meisten Fällen erhalten diese einen sehr einfachen und gleichförmigen Ausdruck. Diese so modificirten Formeln werden wir *definitive Formeln* nennen.

Wir haben uns bei diesen Untersuchungen hauptsächlich auf die 24 Kaoline beschränkt, in welchen das Verhältniss zwischen der Thonerde und dem Wasser constant ist. Die Details der Versuche und die Resultate sind in der Tabelle No. 4 angegeben.

Bei der Betrachtung dieser Tabelle sieht man, dass von den 24 Kaolinen 16 der schwachen Kalilösung hinlänglich Kieselerde abgegeben haben, um ziemlich genau durch die Formel $S\,A + 2\,Aq$ sich repräsentiren zu lassen; wir sagen ziemlich genau, denn man darf nicht bei dieser Art von Substanzen eine scharfe Uebereinstimmung fordern zwischen den gefundenen Mengen und den abgeleiteten Formeln. Die übrigen 8 Kaoline haben nicht genug Kieselerde verloren, um ihre Formeln ändern zu können, oder auch, wenn sich diese Formeln verändert haben, so ist diess auf eine von der Mehrzahl abweichende Weise geschehen.

Indem wir noch hinzufügen, dass die sieben Kaoline, welche ausser diesen 24 noch analysirt worden sind, aber Thonerde und Wasser nicht in dem Verhältnisse von 1 zu 2 enthalten, beinahe alle ebenfalls Kieselerde an eine reine Kalilösung abgegeben haben (s. d. Tab. No. 5), so glauben wir die Aufmerksamkeit der

Gelehrten auf die allgemeine Thatsache hinlenken zu können, dass die Kaoline (und wahrscheinlich überhaupt alle Thonarten) Kieselerde enthalten, welche sich weder im Zustande von Quarz, noch auch in irgend einer chemischen Verbindung befindet. Man könnte noch die Meinung hegen, dass die Kaoline durch die Einwirkung des Kali's eine Zersetzung erlitten; diese Ansicht indessen scheint uns sehr wenig wahrscheinlich zu sein, und wir begnügen uns, dieselbe nur anzuführen, ohne sie irgendwie zu theilen.

§. 6. Wenn man jetzt sich zu der Tabelle No. 1 zurückwendet, in welcher man die Zusammensetzung der Feldspathe und der Kaoline, die mit ihnen dieselbe Lagerstätte haben, vergleichen kann; wenn man ferner die Tabelle über die geologische Vertheilung der Kaolinlager (s. d. 1. Abhandlung, S. 293 u. ff.) zu Rathe zieht, so wird man sehen, dass der grösste Theil derjenigen Kaoline, welche die Zusammensetzung $= A\,S$ besitzen, denselben und hauptsächlich feldspathartigen Gebirgsarten angehört und denselben Ursprung gehabt zu haben scheint.

Es ist freilich wahr, dass unter ähnlichen Verhältnissen auch solche Kaoline vorkommen, welche in ihrer Zusammensetzung der angegebenen allgemeinen Regel nicht angehören; aber abgesehen davon, dass ihre Anzahl nur gering ist, so ist auch die Abweichung in ihrer Zusammensetzung grösstentheils nicht sehr beträchtlich, wovon man sich bei der Vergleichung der definitiven Formeln der Kaoline von Pieux, Louhossoa, Sosa u. s. w. mit denjenigen von Limoges, Aue, Sedlitz u. s. w. überzeugen kann, so dass man wohl fragen könnte, ob diese Differenzen wirklich in einer eigenthümlichen Zusammensetzung dieser Substanzen, oder vielleicht nur in der Schwierigkeit der Untersuchung derselben ihren eigentlichen Grund haben.

Wir wollen jetzt zu der Mittheilung unserer Ansichten über die Erklärung der chemischen Erscheinungen übergehen, welche die Umwandlung des Feldspaths herbeiführen.

Die Zusammensetzung des gewöhnlichsten Feldspaths ist $A_3\,K\,S_{12}$. Was auch die Ursache seiner Veränderung sei, so nehmen wir an, derselbe zersetze sich in $A_3\,S_3$ (wirklichen Thon) und $K\,S_9$; nun ist das Kalisilicat $K\,S_9$, directen Versuchen zufolge, nicht auflöslich; es wird aber auflöslich, wenn es sich unter dem Einflusse derselben zersetzenden Wirkung in $K\,S_8$ und S umändert.

Das Silicat $K S_8$, welches nach den Versuchen von Forchhammer auflöslich ist, wird von den Wässern fortgeführt und S_1 im freien Zustande, mit dem Thone $A_3 S_3$ vermengt, zurückbleiben. Ganz auf dieselbe Weise, wie man eine zusammengesetzte Substanz unter dem Einflusse eines elektrischen Stromes sich in zwei einfachere Körper zersetzen sieht, welche später wiederum sich noch weiter zersetzen können, ganz eben so kann man sich diese elektrische Wirkung (welche wir schon früher als die wahrscheinliche Ursache der Zersetzung des Feldspaths aufgestellt haben) zuerst hinsichtlich des Feldspaths und später bei der abermaligen Zersetzung eines von seinen Producten thätig denken. Ohne diesen Ideen mehr Bedeutung beizulegen, als überhaupt eine Hypothese über einen solchen Gegenstand es verdient, so wollen wir doch bemerken, dass diese Ansicht, welche wir hier mittheilen, auf eine leichte und genügende Weise mehrere Erscheinungen erklärt.

Die Kieselerde, welche sich in einem gelatinösen Zustande dem wirklichen Thone beigemengt findet, wird nicht immer in gleicher Menge vorhanden sein, weil das Wasser eine auflösende Wirkung auf dieselbe ausübt; daraus erklärt es sich, warum man die Zusammensetzung der Kaoline so variirend findet und dieselbe durch Behandlung der Substanz mit kaustischem Kali auf eine einzige und einfache Formel zurückführen kann; daraus erklärt sich ferner, warum ein Kaolin von derselben Lagerungsstätte, zu verschiedenen Zeiten untersucht, nicht immer genau dasselbe Resultat gegeben hat, wie man leicht aus der Vergleichung der Analysen von verschiedenen Chemikern, angestellt mit einem Kaolin von einem und demselben Fundorte, ersehen kann; man wird sich jetzt auch erklären können, warum man bald einen Kaolin findet, welcher zusammengesetzt ist nach der Normalformel ($A_3 S_3$ oder $A S$) und nichts an die Kalilösung abgiebt, und bald einen andern Kaolin von einer ähnlichen Zusammensetzung (wie der von Wilmington), der durch Behandlung mit Kali Kieselerde verliert und daher die Einfachheit der Formel aufgeben muss. In dem ersteren Falle (Oporto) ist der wirkliche Thon durch den Einfluss des Wassers oder aus irgend einer anderen Ursache der ihm beigemengt gewesenen Kieselerde beraubt worden, während in dem anderen Falle (Wilmington) der eigentliche Thon, von einer eigenthümlichen Natur und entstanden aus einem ebenfalls

eigenthümlichen Feldspath, oder auch aus einem gewöhnlichen, aber durch aussergewöhnliche Wirkungen zersetzten Feldspath, durch eine gewisse Quantität gelatinöser Kieselerde verdeckt wird, welche von einer secundären Zersetzung irgend eines Silicates herrührt.

Die Thatsachen, welche wir angeführt, und die Betrachtungen, welche wir angestellt haben, bestätigen auf eine merkwürdige Weise die schon vor langer Zeit von Berthier mitgetheilte Ansicht über die normale Zusammensetzung der Kaoline. Dieser Gelehrte nämlich vermuthete, dass der Feldspath bei seiner Zersetzung sich in ein Thonsilicat umwandele, welches mehr oder weniger genau nach der Formel $A\ S$ zusammengesetzt sei. Wir glauben die Richtigkeit dieser Ansicht nicht allein wahrscheinlicher gemacht, sondern auch durch Versuche bewiesen zu haben.

Man kann aus den im Vorhergehenden mitgetheilten Erscheinungen, Versuchen und Betrachtungen folgende Schlüsse ziehen hinsichtlich der wahren Zusammensetzung der kaolinartigen Thone.

1) Die eigentlich sogenannten Kaoline, im rohen Zustande und allein mittelst des Schlämmens von den gröberen, ihnen fremdartigen Verunreinigungen befreit, „sind ein Gemenge von Kaolinthon und einem in Säuren und Alkalien unlöslichen Rückstande, welcher Silicate verschiedener Basen enthält.“

2) Der Kaolinthon wird von diesem Rückstande durch die aufeinanderfolgende Behandlung mit Schwefelsäure und kaustischem Kali befreit. Diess ist das Verfahren, welches wir eine *rationelle Analyse* genannt haben.

3) Dieser Thon ist eine Verbindung von Kieselerde, Thonerde und Wasser in fast immer beinahe gleichen bestimmten Verhältnissen, welche man durch eine unveränderliche Formel ausdrücken kann; diese nennen wir die *unmittelbare Formel* (*formule immédiate*).

4) Es ist aber noch in vielen dieser Thone ein Ueberschuss von Kieselerde im freien Zustande vorhanden, welche nach bestimmten Regeln von kaustischem Kali aufgelöst werden kann und sich auf diese Art vollkommen von dem wasser-

haltigen Thonsilicate, welches den wirklichen Kaolinthon ausmacht, trennen lässt. Das übrig bleibende wasserhaltige Thonsilicat lässt sich durch eine einfachere und allgemeinere Formel bezeichnen, welche wir die *definitive Formel* nennen, nämlich $A\,S + 2\,Aq$.

5) Dieser Ueberschuss an Kieselerde in den Kaolinthonen, vom Kaolin durch das angegebene Mittel abscheidbar, kann man der Wirkung einer elektrischen und allmähligen Zersetzung des Feldspaths zuschreiben, welche den Feldspath anfangs in Kaolin $A_3\,S_3$ und in ein unlösliches Kalisilicat $A\,S_9$ umgewandelt und darauf dieses letztere wiederum in ein lösliches Kalisilicat $K\,S_8$ und in Kieselerde S, welche mit dem Thone vermengt zurückbleibt, zersetzt hat.

6) Endlich kann man die Abweichungen in der vorhandenen Menge dieser überschüssigen Kieselerde in den verschiedenen Thonen einer späteren Einwirkung der Gewässer zuschreiben, welche aus diesem Thone eine mehr oder minder grosse Menge der freien und auflöslichen Kieselerde fortgeführt haben.

Cap. V. Erfahrungen und Theorien über die Bildung der Kaoline.

§. 1. Wir haben in unserer ersten Abhandlung angeführt, dass die Feldspathe durch die Wirkung der volta'schen oder Contact-Elektricität zersetzt werden können. Diese Idee war bei dem Einen von uns (Brogniart) durch die Abhandlung von Gehlen über die Kaoline von Passau und durch eine Unterredung, die er mit diesem geschickten Chemiker zu München hatte, entstanden.

Fournet, in seiner Abhandlung über die Zersetzung der Mineralien plutonischen Ursprungs, schreibt die Veränderung derselben zunächst ihrer Neigung zum Dimorphismus zu, welche sie nach ihrem Erkalten zersprengt und zerstört habe, und dann auch der hauptsächlich durch die Berührung mit Felsarten von verschiedener Natur veranlassten elektrischen Einwirkung.

Diese Hypothesen scheinen uns bedeutende Unterstützung zu erhalten durch die Beobachtungen über die Lagerung dieser Sub-

stanzen, welche der Eine von uns gemacht und in der ersten Abhandlung mitgetheilt hat. Wir haben versucht, diese Vermuthungen durch Versuche zu bestätigen, um zu erfahren, ob der Feldspath unter dem Einfluss eines elektrischen Stromes sich zersetzen könne; wir haben in dieser Hinsicht zwei verschiedene Versuche angestellt. Bei unserem ersten Versuche haben wir uns einer Batterie bedient von 250 Plattenpaaren von 55 Quadratmillimetern Oberfläche, und das andere Mal einer Batterie von 300 Plattenpaaren, geladen mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Die Menge des sehr reinen Feldspaths, die jedesmal angewandt wurde, betrug 5 Grammen. Die Flüssigkeit, welche die Kette schloss, war eine sehr schwache Auflösung von Salmiak, und der Versuch dauerte niemals länger als 6 Stunden. Bei dem ersten Versuche waren 0,098 Gr. des Feldspaths zersetzt worden in 0,030 Gr. Thonerde und Kali, welche sich in der Flüssigkeit aufgelöst befanden, und in 0,068 Gr. Kieselerde, welche mit dem nicht zersetzten Feldspath vermengt blieb. Bei dem zweiten Versuche wurden 0,159 Gr. Feldspath zersetzt in 0,054 Gr. Thonerde und Kali, die man in der Flüssigkeit aufgelöst fand, und in 0,105 Gr. Kieselerde, welche im Rückstande gefunden wurden.

§. 2. Wir haben ferner auch versucht, den Feldspath durch einen sehr schwachen Strom zu zersetzen, welches uns auch vollkommen gelungen ist. Wir haben nämlich in eine U-förmig gebogene Röhre reines Feldspathpulver hineingebracht und so viel destillirtes Wasser darauf gegossen, dass dasselbe in jedem Schenkel der Röhre bis zu einer Entfernung von 3 Centimetern von der Oeffnung reichte. Ferner haben wir in den einen, mit Wasser angefüllten Schenkel eine kleine Platte von Kupfer und in den andern eine kleine Zinkplatte hineingehängt und beide Platten durch einen Metalldraht verbunden, welcher durch die Korkstöpsel hindurchging, mit den die beiden Oeffnungen verschlossen waren. Nach 15 Tagen bemerkten wir, dass die Flüssigkeit an der Seite des Zinks sich getrübt hatte, während die im Kupferschenkel klar war; diese Erscheinung blieb sich fortwährend gleich bis zu dem Augenblicke, wo der Apparat geöffnet wurde, nämlich nach Verlauf von zwei Jahren. Wir fanden die Flüssigkeit in dem Kupferschenkel ganz klar und stark alkalisch; sie enthielt, indem sie mit Säuren aufbrauste, aus-

schliesslich kohlensaures Kali *). Die Flüssigkeit im Zinkschenkel war neutral, und die weisse Substanz, welche dieselbe trübte und theilweise auch an den Wänden sich angesetzt hatte, war vollkommen löslich in einer alkalischen Auflösung, aus welcher durch bekannte Mittel Kieselerde und Thonerde ausgeschieden wurden. Hatten wir hier ein Thonsilicat erhalten? Wir konnten diess nicht entscheiden, da die Menge der erhaltenen Substanz zu gering war, um eine genauere Untersuchung mit derselben anzustellen; aber die Hauptaufgabe, welche wir hier uns gesetzt hatten, die Zersetzung des Feldspaths durch elektrische Kräfte nachzuweisen, glauben wir vollkommen gelöst zu haben.

§. 3. Wir haben auch versucht, den Feldspath durch die Wirkung von Wasserdämpfen bei hoher Temperatur zu zersetzen. Forchhammer hält diess für möglich und behauptet, es erprobt zu haben. Uns ist es nicht gelungen; wir wollen indessen mittheilen, auf welche Art wir verfahren haben.

Ungefähr 60 Grammen pulverisirten Pegmatits brachten wir in einen kleinen Kolben von solcher Form, dass wohl der Dampf, nicht aber das Wasser in denselben hineindringen konnte; dieser Kolben wurde in den oberen Theil des Dampfkessels der chemischen Fabrik von Payen zu Grenelle gestellt und dort zwei Monate lang einem Drucke von ungefähr zwei Atmosphären ausgesetzt. Der Pegmatit, welcher im Wasser keine Plasticität erhält, war in eine plastische Masse verwandelt worden, so dass man auf eine völlige Veränderung desselben hätte schliessen können. Aber die genauere Untersuchung dieser Substanz zeigte das Gegentheil. Die Masse wurde nämlich zuerst mit destillirtem Wasser behandelt und das Waschwasser im Wasserbade abgedampft; es hinterliess keinen Rückstand. Also wenn eine Zersetzung stattgefunden hatte, so waren die Producte dieser Zersetzung nicht auflöslich in Wasser. Um zu erfahren, ob

*) Offenbar hatte die Wirkung schon seit langer Zeit aufgehört, denn die Zinkplatte war gänzlich mit einer körnigen harten Masse überzogen, welche nothwendig die Fortdauer der elektrischen Wirkung hat verhindern müssen. Der unzersetzte Feldspath, da er in der Biegung der Röhre zusammengedrückt war, verhinderte die Verbindung beider Flüssigkeiten; daher hat die alkalische Lösung Kohlensäure aus der Luft angezogen, welche durch den nicht luftdichten Kork in den Apparat hineindrang.

vielleicht ein Hydrat sich gebildet habe, wurde eine Portion dieser Masse im luftleeren Raume getrocknet und dann einer hohen Temperatur ausgesetzt; es fand dabei kein Gewichtsverlust statt. Es wurde nun etwas von dem bei + 100° getrockneten Brei theils mit Schwefelsäure, theils mit Kali behandelt, und zur Vergleichung auf dieselbe Weise zwei Portionen des nicht der vereinigten Wirkung des Wassers, des Druckes und einer hohen Temperatur ausgesetzt gewesenen Pegmatits. Es zeigte sich in den Resultaten durchaus keine Differenz; das Kali und die Schwefelsäure hatten weder in dem einen noch in dem andern Falle etwas aufgelöst. Man kann also überzeugt sein, dass unter den hier stattgehabten Umständen keine chemische Zersetzung eingetreten ist.

Wir behaupten aber nicht, dass nicht unter anderen Umständen der heisse Wasserdampf auf den Pegmatit hinlänglich kräftig einwirken könne, um ihn zu zersetzen, wie zum Beispiel, wenn der Dampf, begleitet von Kohlensäure, in die Sprünge und Klüfte des Pegmatits eindringt, wie Fournet diess hinsichtlich des Granits in der Mine von Pongibault gesehen hat. Es sind neue Versuche in dieser Hinsicht anzustellen, aber diess sind langwierige und schwierige Versuche, um so mehr, da man, wo die Natur mit so kräftigen Mitteln in Masse, Wirkung und Zeit operirt, von Versuchen, die in einem zu geringen Maassstabe angestellt worden sind, keinen günstigen Erfolg erwarten kann.

Cap. VI. Künstliche Porcellanmassen.

Anmerkung. Hinsichtlich der Auffindung und der Prüfung wissenschaftlicher Grundsätze für eine geregelte Darstellung des Porcellans von immer gleichen Eigenschaften hat Brogniart mehrere technische Versuche angestellt und die Resultate derselben in diesem Capitel mitgetheilt, zugleich mit einigen von Regnault und Malaguti ausgeführten chemischen Analysen von künstlichen Porcellanen und der zur Darstellung derselben verbrauchten Materialien. Das Folgende ist ein Auszug aus demselben.

Es ist wahrscheinlich, dass es bei der Zusammensetzung bildsamer Massen nicht allein auf die Natur und das Verhältniss der Bestandtheile ankomme, sondern dass auch der Aggregations- und Molecülärzustand dieser Gemengtheile von grossem Einflusse

sein können, selbst auf die charakteristischsten Eigenschaften des Productes, wie auf die Schmelzbarkeit, das Schwinden u. s. w.; es wird also nicht gleichgültig sein, von welchen Stein- oder Bergarten man diese Materialien nimmt, sondern man muss auch die Textur dieser Gebirgsarten und wahrscheinlich auch die Art und Weise, auf welche die Bestandtheile derselben in ihnen verbunden sind, berücksichtigen.

Die Porcellanmasse von Sèvres, wie sie während 60 Jahren, ohne dass man es gewusst hat, und seit 1836 auf rationellem Wege dargestellt worden ist, ist zusammengesetzt aus:

Kieselerde	58,0
Thonerde	34,5
Kalk	4,5
Kali	3,0
	100,0.

Die Materialien sind folgende:

1) Sogenannte thonige und kieselige Kaoline; beide enthalten Kieselerde, aber die erstere Art ausserdem und hauptsächlich Thonerde und die zweite Kali.
2) Reiner Quarzsand aus den Hügeln von Aumont, und
3) Kreide von Bougival oder von Meudon.

Als man einzelne Materialien durch andere natürliche Materialien ersetzte, erhielt man folgende Resultate:

1) Eine Porcellanmasse, zu welcher reiner weisser Marmor statt der Kreide angewandt worden war, unterschied sich von der gewöhnlichen weder bei der Anfertigung noch nach dem Brennen, so dass das eine Material das andere in diesem Falle, ohne irgend eine Veränderung hervorzubringen, ersetzen konnte.
2) Dasselbe ist der Fall bei der Ersetzung des Sandes von Aumont durch Feuerstein.
3) Es wurde ferner versucht, eine Porcellanmasse aus lauter chemisch reinen, eigens dazu dargestellten Gemengtheilen zu bereiten:

Reine Kieselerde, erhalten durch Präcipitation derselben aus der alkalischen Auflösung	41	58,00
Kieselerde, in Verbindung mit Kali zu Fritte gemacht	17	
Reine Thonerde, aus Alaunlösung durch Ammoniak niedergeschlagen und geglüht		34,50
Kali in der Fritte		3,00
Kalk als reiner Marmor		4,50
		100,00.

Wegen der Kostbarkeit der Gemengtheile konnten nur 5 Hectogr. angewandt werden; nachdem die Masse sehr lange zusammen gerieben und geknetet war, liess sie sich nur sehr schwierig zu dünnen Tassen und einer Platte verarbeiten. Als diese Gefässe nur dem schwächsten Hitzgrade des Porcellanofens ausgesetzt wurden, schmolzen dieselben schon zu einer weissen, emailartigen und blasigen Masse zusammen.

Bei einer Wiederholung des Versuches wurde die Menge der Fritte um ein Drittel vermindert, um den Kaligehalt geringer zu machen. Die gebildeten Platten schmolzen nicht beim Glühen, aber sie zogen sich um 18 Procent zusammen; im Garfeuer waren sie nur erweicht, hatten aber eine Schwindung von 28 Procent erlitten.

Als diese Versuche mehrmals mit einigen Abänderungen wiederholt wurden, indem, um die Schmelzbarkeit zu vermindern, bald dem neuen Teige etwas von den schon gebrannten Stücken in Pulverform zugesetzt, bald geschlämmter Quarz statt der präcipitirten Kieselerde genommen wurde, wurden fast immer dieselben Resultate erhalten, das heisst, immer eine Masse von weit grösserer Schmelzbarkeit als diejenige ist, welche das eigentliche Porcellan darbietet. Man sieht also aus diesen Versuchen, dass es durchaus nicht gleichgültig ist, ob man Kieselerde, Thonerde und eine Kalifritte zusammengemengt, oder die natürlichen, schon gebildeten Silicate der Thonerde und des Kali's anwendet. Dagegen wäre es zu untersuchen, ob man die Porcellanmasse aus andern erdigen Mineralien ohne Kaolin bereiten könne, in welchen die genannten Elemente schon in chemischer Verbindung mit einander vorhanden sind.

Zur Lösung dieser Frage wurden folgende Versuche angestellt. Es wurde nämlich hierzu der Thon genommen als ein Körper, der dem Kaolin ähnlich ist. Es fehlt dem feuerfesten kalkerdefreien Thone zweierlei:

1) Die Menge an Thonerde, welche für gewöhnlich die zu Sèvres gebrauchten Kaoline enthalten;

2) das Kali, welches in demselben nach den Versuchen von Mitscherlich nur in sehr geringer Menge vorhanden ist.

Der plastische Thon von Dreux, statt des Kaolins angewandt. Zu diesem Thone mussten nun die fehlenden Theile, um ihn dem Kaoline von Sèvres der Zusammensetzung nach gleich zu machen, hinzugesetzt werden, nämlich Kali und noch etwas reine Thonerde; nämlich:

	Kieselerde.	Thonerde.	Kalkerde.	Kali.
69,75 wasserfreier Thon von Dreux	41,64	27,89	—	—
20,71 Fritte	16,36	—	0,89	3,00
6,61 reine Thonerde	—	6,61	—	—
6,60 Kreide	—	—	3,61	—
	58,00	34,50	4,50	3,00

Normalverhältnisse der Porcellanmasse von Sèvres.

Diese Masse liess sich leicht verarbeiten, aber nahm bei einem heftigen Feuer die Dichtigkeit und die Härte des englischen Grès an, wobei es sich beträchtlich verzog; sie emaillirte sich nur sehr schwierig und zeigte, selbst nachdem sie dem Garfeuer ausgesetzt gewesen war, nur sehr wenig Durchscheinbarkeit, während die Schwindung bis zu 16 Procent betrug; ferner war sie voller Blasen.

Mehrere andere Versuche zeigten ferner, dass die Thonerde, je nachdem sie zubereitet war, wenn sie entweder stark geglüht oder nur getrocknet worden war, hinsichtlich der Farbe, Schwindung, der Blasenwerfung und des Verziehens zu ganz verschiedenen Resultaten Anlass giebt.

Aehnliche Versuche wurden mit einer Masse angestellt, die ebenfalls gleich dem Porcellan von Sèvres, nämlich auf folgende Weise zusammengesetzt war:

	Kiesel-erde.	Thon-erde.	Kalk.	Kali.
79,31 plastischer Thon von Dreux	44,12	34,50	—	—
4,51 Sand von Aumont . . .	4,51	—	—	—
12,50 im Porcellanofen gebrannte Fritte	9,37	—	—	3,00
7,98 Kreide	—	—	4,50	—
104,30	58,00	34,50	4,50	3,00.

Die aus dieser Masse verfertigten Gefässe hatten schon beim Glühen die Dichtigkeit und Härte des Grès angenommen, waren blasig geworden, hatten sich verzogen und waren ungefähr um 16 Procent geschwunden; sie waren aber weisser, weniger verzogen, weniger blasig als die aus der vorigen Masse verfertigten, und sie zeigten sogar eine anfangende Durchscheinbarkeit.

Es ist besonders sehr schwierig, die 3 Procent Kali in die künstlichen Porcellanmassen hineinzubringen, da man dasselbe nicht direct wegen seiner Auflöslichkeit zusetzen kann. Es ist deswegen endlich noch der Versuch gemacht worden, ein gutes künstliches Porcellan hervorzubringen dadurch, dass man das Kali in einem anderen Zustande, als in dem es im Feldspath vorhanden ist, zu der Mischung zusetzte, nämlich im Leucit, mit Kieselerde und Thonerde verbunden. Der angewandte Leucit befand sich in zwei verschiedenen Zuständen; die eine Abänderung nämlich war noch unzersetzt, die andere aber undurchsichtig und zerreiblich; beide waren nicht ganz rein, was für die hier angestellten Versuche gleichgültig ist.

Leucit (Amphigène).

	Unzersetzt. (Anal. von Arfwedson.)	Nicht zersetzt? Vermengt mit ein wenig Lava.	Zersetzt, weiss, zerreiblich.
Kieselerde	56,10	62,10	49,42
Thonerde	23,10	24,00	24,54
Kali	2 ,15	9,00	12,00
Magnesia	—	0,76	1,00
Kalk	—	1,08	0,66
Eisenoxyd und Magnesia	0,95	0,96	—
Wasser	—	1,10	11,58
	101,30	99,00	99,20.

Es wurde nun eine Porcellanmasse von folgender Zusammensetzung bereitet:

	Kiesel-erde.	Thon-erde.	Kalk.	Kali.
70,37 plastischer Thon von Dreux, getrocknet	33,48	26,18	—	—
33,33 Leucit	21,00	8,32	0,60	3,00
3,52 Quarzsand von Aumont	3,52	—	—	—
7,00 Kreide	—	—	3,90	—
114,22 wegen des Wassergehaltes des Thones, und der Kohlensäure in der Kreide.	58,00	34,50	4,50	3,00

Um dem Thone von Dreux die zu grosse Plasticität zu nehmen, wurde bei dem einen der zwei Versuche die Hälfte des Thones geglüht und wiederum gepulvert zugesetzt. Die erste Masse, in welcher kein geglühter Thon sich befand, lieferte ein wirkliches Porcellan, aber es war ganz voller Blasen; die zweite gab ein vollkommneres, obgleich noch ein wenig blasiges Porcellan, welches beim Brennen sich nicht verzogen hatte, die Durchscheinbarkeit des wirklichen Porcellans hatte und um 10 Procent

nach dem Verglühen, um 12 Procent nach dem Garbrennen geschwunden war.

Es ist durch die vorhergehenden Versuche also genügend bewiesen worden, dass bei den plastischen Massen der Zustand der Bestandtheile von dem grössten Einflusse ist auf die Verarbeitbarkeit und die wichtigsten Eigenschaften derselben, je nachdem man die Materialien im freien Zustande oder schon unter sich verbunden, anwendet, oder je nachdem man sie im pulverförmigen oder im krystallisirten Zustande nimmt, wasserhaltig oder nachdem das Wasser schon durch Glühen ausgetrieben worden ist.

Tabelle No. 1.

A) Ueber die Zusammensetzung von acht Feldspathen.

	Newcastle. 1.	Sargadelos. 2.	Halle. 3.	Quabenstein. 4.	Oporto. 5.	Dixonplace. Wilmington. 6.	Calabrien. 7.	Serdobole (Finnland). 8.
Kieselerde . .	62,20	62,00	62,76	61,37	62,06	58,70	65,87	64,03
Thonerde . .	19,78	19,48	19,20	20,37	19,61	23,95	20,60	18,47
Kali	15,14	15,72	14,90	15,75	16,07	12,64	Spur	15,24
Natron . . .	—	—	—	—	—	—	11,10	—
Magnesia . .	0,50	0,12	0,18	0,16	0,16	0,31	0,20	0,18
Kalk . . .	0,58	0,35	0,46	0,39	0,38	2,09	0,38	0,67
Eisen u. Mangan	Spur	Spur	Spur	—	—	Spur	Spur	—
Feuchtigkeit .	1,53	1,64	1,70	1,31	1,11	1,65	1,20	1,02
Verlust . . .	0,27	0,69	0,80	0,79	0,61	0,66	0,65	0,39
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Chemische Formel	$\dddot{A}l\,\dot{K} + \ddot{S}i_4$	$\dddot{A}l\,\dot{K} + \ddot{S}i_4$	$\dddot{A}l\,\dot{K} + \ddot{S}i_4$	$\dddot{A}l\,\dot{K} + \ddot{S}i_4$	$\dddot{A}l\,\dot{K} + \ddot{S}i_4$	$\dddot{A}l_4\,\dot{K}_1 + \ddot{S}i_{10}$	$\dddot{A}l\,\dot{N} + \ddot{S}i_4$	$\dddot{A}l\,\dot{K} + \ddot{S}i_4$

der eben angeführten Feldspathe.

		Newcastle (Delaware). (No. 39 d. Tab.) 1.	Sargadelos (Gallicien). (No. 37 d. Tab.) 2.	Morl bei Halle. (No. 29 d. Tab.) 3.	Diendorf bei Hafnerszell. (No. 24 d. Tab.) 4.	Oporto. (No. 36 d. Tab.) 5.	Wilmington (Delaware). (No. 38 d. T.) *) 6.
Zusammensetzung des thonartigen Theiles.	Kieselerde	29,73	43,25	26,10	28,61	40,62	32,69
	Thonerde	25,59	37,38	22,50	25,75	43,94	43,94
	Wasser	8,94	12,83	7,55	9,60	14,94	12,12
Unmittelbare sich daraus ergebende Formeln.		$A_3 S_4 + Aq_6$ oder $A_4 S_5 + Aq_8$	$A_3 S_4 + Aq_6$ oder $A_4 S_5 + Aq_8$	$A_3 S_4 + Aq_6$ oder $A_4 S_5 + Aq_8$	$A_4 S_5 + Aq_8$ oder $A_5 S_5 + Aq_{10}$	$AS + 2Aq$	$AS + 2Aq$
Definitive Formeln.		$AS + 2Aq$	$AS + 2Aq$	$AS + 2Aq$	$AS + 2Aq$	$AS + 2Aq$	$AS + 6Aq$.

*) Diese Nummern beziehen sich auf die Kaoline, deren Analyse in der ersten Abhandlung angeführt worden ist. (*Archives du Muséum d'hist. nat. T. I. p.* 249.)

Tabelle No. 2.

Rationelle Analysen der verschiedenen im Laboratorium zu Sèvres untersuchten Kaoline.

Fundort.	No. sich beziehend auf d. Tabelle d. 1. Abhdlg.	Kieselerde.	Thonerde.	Wasser.	Kalk, Magnesia, Kali.	Kalk, Magnesia, Natron.	Eisen und Mangan.	Nicht thonartiger Rückstand.
1) Kaolinthon von Limoges. (1838.)	4	42,07	34,65	12,17	1,33	—	Spur	9,76
2) Louhossoa, bei Bayonne .	6	43,12	33,00	23,00	—	0,50	Spur	—
3) Pieux, bei Cherbourg . .	7	42,31	34,51	12,09	1,39	—	Spur	9,67
4) Mercus (Arriège) . . .	10	27,22	20,00	9,03	1,24	—	0,48	42,00
5) Mende (Lozère) . . .	11	35,61	22,33	9,70	4,32	—	3,37	24,64
6) Clos de Madame (Allier) .	12	39,91	36,37	12,94	1,80	—	Spur	8,96
7) Chabrol (Puy-de-Dôme) .	13	32,93	29,88	10,73	1,56	—	Spur	24,87
8) Bréage (Cornwall) . . .	16 b.	46,63	24,06 *)	8,74	0,60	Natr. Sp.	Spur	19,65
9) Plymton (Devonshire) . .	17	44,26	36,81	12,74	1,55	—	Spur	4,30
10) Chiesi (Insel Elba) . . .	18	45,03	32,24	11,36	3,21	—	Spur	8,14
11) Bourgmanero (Piémont) .	19	23,94	21,14	7,42	—	—	1,23	48,00
12) Tretto, bei Schio . . .	20	37,07	25,28	6,64	6,33	—	Spur	24,64
13) Rama (Passau)	22	42,15	37,08	12,83	2,85	Spur	0,56	4,50

14) Auerbach (Passau) . . .	23	32,48	29,45	10,50	1,13	—	Spur	26,42
15) Diendorf, bei Hafnerszell (Passau)	24	28,61	25,75	9,60	1,57	—	Spur	34,44
16) Aue, bei Schneeberg . .	25 c.	35,98	34,12	11,09	0,69	—	Spur	18,00
17) Kaschna, bei Meissen . .	26 b.	29,42	25,00	9,80	0,71	—	Spur	33,52
18) Seilitz, bei Meissen . . .	27 b.	40,78	34,16	12,10	0,60	Natr. Sp.	Spur	12,33
19) Schletta, bei Meissen . .	28 a.	39,10	20,92	7,26	3,98	—	1,31	27,50
20) Morl, bei Halle	29	26,10	22,50	7,55	—	—	Spur	43,84
21) Sosa, bei Johanngeorgenstadt	30 b.	45,07	38,15	9,69	1,8 Ca Mg	—	Spur	5,53
22) Zetlitz (Carlsbad) . . .	31	33,98	26,66	9,55	1,13	—	Spur	28,63
23) Münchshoff (Carlsbad) . .	32	44,12	40,61	13,56	0,95	—	Spur	0,74
24) Prinzdorff (Ungarn) . .	33	26,76	15,17	5,22	1,83	—	0,56	50,40
25) Bornholm (Skandinavien) .	34 b.	38,57	34,99	12,52	0,54	0,93	—	13,36
26) Risanski (Russland) . .	35	29,30	47,83	22,23	—	0,68	Spur	—
27) Oporto (Portugal) . . .	36	40,62	43,94	14,62	—	—	—	0,11
28) Sargadelos (Gallicien) . .	37	43,25	37,38	12,83	0,88	—	Spur	5,64
29) Wilmington (Delaware) .	38	32,69	35,01	12,12	1,14	0,72	Spur	22,81
30) Newcastle (Delaware) . .	39	29,73	25,59	8,94	—	—	—	34,99
31) China	40 c.	13,72	9,80	2,62	Kali 3,08	—	0,43	68,18.

*) In der allgemeinen Tabelle der 1. Abhandlung No. 16 b muss man 24,06 Thonerde lesen, statt 20,06.

Tabelle No. 3.

Zusammensetzung der 31 *Kaolinthone und ihre unmittelbaren Formeln, nachdem die sie begleitenden Beimischungen abgezogen worden sind.*

Fundort.	Kieselerde.	Thonerde.	Wasser.	Unmittelbare Formeln.	Atomistisches Verhältniss zwischen der Thonerde und dem Wasser.	
1) Kaolin von Limoges. (1838.) .	47,33	38,98	13,69	$A_3 S_4 + Aq_6$	= 1 : 2	*
2) Louhossoa, bei Bayonne . . .	43,12	33,00	23,00	$A_2 S_3 + Aq_8$	= 1 : 4	
3) Pieux, bei Cherbourg	47,50	38,81	13,59	$A_3 S_4 + Aq_6$	= 1 : 2	*
4) Mercus (Arriège)	48,40	35,55	16,05	$A_2 S_3 + Aq_5$	= 2 : 5	
5) Mende (Lozère)	52,65	33,01	14,34	$A_4 S_7 + Aq_{10}$	= 2 : 5	
6) Clos de Madame (Allier) . . .	44,74	40,76	14,50	$\{A_4 S_5 + Aq_8$ oder $A_5 S_6 + Aq_{10}\}$	= 1 : 2	*
7) Chabrol (Puy-de-Dôme) . . .	44,78	40,63	14,59	Eben so.	= 1 : 2	*
8) Bréage in Cornwall	58,71	30,29	11,00	$A S_2 + Aq_2$	= 1 : 2	
9) Plymton (Devonshire) . . .	47,20	39,23	13,57	$A_3 S_4 + Aq_6$	= 1 : 2	*
10) Chiesi (Insel Elba)	44,82	36,37	12,81	$A_2 S_3 + Aq_4$	= 1 : 2	*
11) Bourgmanero (Piémont) . . .	45,61	40,26	14,18	$A_4 S_5 + Aq_8$	= 1 : 2	*
12) Tretto, bei Schio	53,74	36,64	9,62	$A_5 S_9 + Aq_5$	= 1 : 1	
13) Rama (Passau)	45,80	40,27	13,93	$A_4 S_6 + Aq_6$	= 1 : 2	*

14) Auerbach (Passau)	44,86	40,65	14,49	$\left\{\begin{matrix} A_4 S_5 + Aq_8 \text{ oder} \\ A_5 S_6 + Aq_{10} \end{matrix}\right\}$	= 1 : 2	*
15) Diendorf, bei Hafnerszell (Ibid.)	44,73	40,25	15,00	Eben so.	= 1 : 2	*
16) Aue, bei Schneeberg	44,33	42,02	13,65	$A_5 S_6 + Aq_{10}$	= 1 : 2	*
17) Kaschna, bei Meissen	45,82	38,92	15,26	$A_3 S_4 + Aq_6$	= 1 : 2	*
18) Seilitz, bei Meissen	46,86	39,24	13,90	$A_3 S_4 + Aq_6$	= 1 : 2	*
19) Schletta, bei Meissen	58,12	31,09	10,79	$A_1 S_2 + Aq_2$	= 1 : 2	
20) Morl, bei Halle	46,56	40,00	13,44	$\left\{\begin{matrix} A_3 S_4 + Aq_6 \text{ oder} \\ A_4 S_5 + Aq_8 \end{matrix}\right\}$	= 1 : 2	*
21) Sosa, bei Johanngeorgenstadt .	48,52	41,06	10,42	$A_3 S_4 + Aq_{4,5}$	= 1 : 1½	
22) Zetlitz (Carlsbad)	48,42	37,98	13,60	$\left\{\begin{matrix} A_3 S_4 + Aq_6 \text{ oder} \\ A_2 S_3 + Aq_4 \end{matrix}\right\}$	= 1 : 2	*
23) Münchshoff (Ibid.)	44,90	41,31	13,79	$\left\{\begin{matrix} A_4 S_5 + Aq_8 \text{ oder} \\ A_5 S_6 + Aq_{10} \end{matrix}\right\}$	= 1 : 2	*
24) Prinzdorff	56,76	32,17	11,07	$A S_2 + Aq_2$	= 1 : 2	
25) Bornholm	44,82	40,64	14,54	$\left\{\begin{matrix} A_4 S_5 + Aq_8 \text{ oder} \\ A_5 S_6 + Aq_{10} \end{matrix}\right\}$	= 1 : 2	*
26) Risanski	29,30	47,83	22,23	$A_3 S_2 + Aq_6$	= 3 : 8	
27) Oporto	40,62	43,94	14,62	$A S + Aq_2$	= 1 : 2	
28) Sargadelos (Gallicien) . . .	46,26	39,99	13,75	$\left\{\begin{matrix} A_3 S_4 + Aq_6 \text{ oder} \\ A_4 S_5 + Aq_8 \end{matrix}\right\}$	= 1 : 2	*
29) Wilmington (Delaware) . . .	40,96	43,86	15,18	$A S + Aq_2$	= 1 : 2	
30) Newcastle (Delaware) . . .	46,27	39,82	13,91	$\left\{\begin{matrix} A_3 S_4 + Aq_6 \text{ oder} \\ A_4 S_5 + Aq_8 \end{matrix}\right\}$	= 1 : 2	
31) China	52,49	37,49	10,02	$A_2 S_3 + Aq_3$	= 2 : 3	

Tabelle No. 4.

Verhalten von 24 Kaolinthonen, in welchen das atomistische Verhältniss zwischen der Thonerde und dem Wasser = 1 : 2 ist, gegen eine schwache Kalilösung.

Name und Formel des Kaolinthones, welcher der Behandlung mit der Kalilösung unterworfen wurde.		Angewandte Menge.	Erhaltene Kieselerde.		Zusammensetzung des Kaolins, berechnet nach Abzug der aufgelösten Kieselerde.			Formeln, welche daraus sich ergeben.
		Grm.	Grm.	Proc.	Kieselerde.	Thonerde.	Wasser.	
Kaolin von Limoges (1838.) . . .	$A_3 S_4 + 6 Aq$	5,062	0,556	= 10,98	31,09	34,65	12,17	$A S + 2 Aq$
Pieux, bei Cherbourg	Eben so.	5,061	0,123	= 2,43	39,88	34,51	12,09	$\left\{\begin{matrix} A_3 S_4 + 6 Aq \\ A_4 S_5 + 8 Aq \end{matrix}\right\}$
Clos de Madame (Allier)	$\left\{\begin{matrix} A_4 S_5 + 8 Aq \\ A_5 S_6 + 10 Aq \end{matrix}\right\}$	5,043	0,135	= 2,67	37,24	36,37	12,94	$A S + 2 Aq$
Chabrol (Puy-de-Dôme)	Eben so.	6,119	0,477	= 7,79	25,14	29,88	10,73	$A S + 2 Aq$
Bréage in Cornwall .	$A S_2 + 2 Aq$	5,665	0,072	= 1,27	45,36	24,06	8,74	$A S_2 + 2 Aq$
Plymton (Devonshire)	$A_3 S_4 + 6 Aq$	4,797	0,489	= 10,19	34,07	36,81	12,74	$A S + 2 Aq$
Chiesi (Insel Elba) .	$A_2 S_3 + 4 Aq$	5,077	0,059	= 1,16	43,87	32,24	11,36	$A_2 S_3 + 4 Aq$
Bourgmanero (Piémont)	$A_4 S_5 + 8 Aq$	8,571	0,568	= 6,62	17,32	21,14	7,42	$A S + 2 Aq$
Rama (Passau) . .	Eben so.	4,888	0,475	= 9,71	36,77	37,38	12,83	Eben so.

Auerbach (Passau) .	$\left\{\begin{matrix}A_4 S_5 + 8 Aq \\ A_5 S_6 + 10 Aq\end{matrix}\right\}$	6,212	0,443 = 7,13	23,35	29,45	10,50	Eben so.
Diendorf, bei Hafnerzell	Eben so.	7,035	0,505 = 7,17	21,44	25,75	9,60	Eben so.
Aue, bei Schneeberg	$A_5 S_6 + 10 Aq$	6,950	0,112 = 1,76	34,22	34,12	11,09	Eben so.
Kaschna, bei Meissen	$A_3 S_4 + 6 Aq$	7,010	0,127 = 1,82	27,60	25,00	9,80	$A_4 S_5 + Aq$
Seilitz, bei Meissen .	Eben so.	5,184	0,472 = 9,10	31,68	34,16	12,10	$A S + 2 Aq$
Schletta, bei Meissen	$A_1 S_2 + 2 Aq$	6,688	0,045 = 0,67	38,48	20,92	7,26	$A S_2 + 2 Aq$
Morl, bei Halle . .	$\left\{\begin{matrix}A_3 S_4 + 6 Aq \\ A_4 S_5 + 8 Aq\end{matrix}\right\}$	8,014	0,356 = 4,44	21,66	22,50	7,55	$A S + 2 Aq$
Zetlitz (Carlsbad) .	Eben so.	6,411	0,318 = 4,95	29,03	26,66	9,55	$A_5 S_4 + 6 Aq$
Munchshoff (Ibid.) .	$\left\{\begin{matrix}A_4 S_5 + 8 Aq \\ A_5 S_6 + 10 Aq\end{matrix}\right\}$	4,578	0,110 = 2,40	41,72	40,61	13,56	$A S + 2 Aq$
Prinzdorff . . .	$A S_2 + 2 Aq$	9,544	0,096 = 1,00	25,76	15,17	5,22	$A S_2 + 2 Aq$
Bornholm	$\left\{\begin{matrix}A_4 S_5 + 8 Aq \\ A_5 S_6 + 10 Aq\end{matrix}\right\}$	5,227	0,368 = 7,04	31,53	34,99	12,52	$A S + 2 Aq$
Oporto	$A S + 2 Aq$	4,537	0,169 = 3,72	36,90	43,93	14,62	$A S + 2 Aq$
Sargadelos (Gallicien)	$\left\{\begin{matrix}A_3 S_4 + 6 Aq \\ A_4 S_5 + 8 Aq\end{matrix}\right\}$	1,814	0,312 = 6,48	36,77	37,38	12,83	Eben so.
Wilmington (Delaware)	$A S + 2 Aq$	5,637	0,689 = 12,23	20,46	35,01	12,12	$A_3 S_2 + 6 Aq$
Newcastle (Delaware)	$\left\{\begin{matrix}A_3 S_4 + 6 Aq \\ A_4 S_5 + 8 Aq\end{matrix}\right\}$	7,002	0,658 = 9,39	20,34	25,59	8,94	$A S + 2 Aq$.

Tabelle No. 5.

Immediate und definitive Formeln der sieben Kaolinthone, welche Thonerde und Wasser nicht in dem Verhältniss von 1 : 2 *enthalten.*

Nummern, entsprechend denjenigen der 1. Abhandlung.	Fundort.	Immediate Formeln, abgeleitet aus der rationellen Analyse.	Definitive Formeln, berechnet nach der Behandlung mit Kali.
6	Louhossoa, bei Bayonne	$A_2 S_3 + 8 Aq$	$= A S + 4 Aq$
10	Mercus (Arriège)	$A_2 S_3 + 5 Aq$	$= A S + 1/2 Aq$
11	Mende (Lozère)	$A_4 S_7 + 10 Aq$	$= A_2 S_3 + 5 Aq$
20	Tretto, bei Schio	$A_2 S_3 + 2 Aq$	$= A_2 S_3 + 2 Aq$
30 b.	Sosa, Johanngeorgenstadt	$A_3 S_4 + 4 1/2 Aq$	$= A_4 S_5 + 6 Aq$
35	Risanski	$A_3 S_2 + 8 Aq$	$= A_2 S + 5 1/5 Aq$
40 c.	China	$A_2 S_3 + 3 Aq$	$= A_2 S_3 + 3 Aq.$

XIX.

Ueber die Zusammensetzung des in den schwedischen Gebirgen vorkommenden Feldspaths und über die Bestandtheile des Hälleflinta's.

Von

L. F. Svanberg.

(*Förhandl. vid de Skand. Naturf. IIIge Möte; i Stockholm, Juli* 1842.)

Ungeachtet man seit längerer Zeit hinsichtlich der Kenntniss der die sogenannten primitiven oder massigen Gebirgsarten constituirenden Gemengtheile im Klaren zu sein glaubt, so ist mir doch nicht bekannt, auf welchen speciellen Untersuchungen diese Kenntniss beruht, und ich vermuthe, dass die Bestandtheile dieser Gebirgsarten ursprünglich öfter auf einen ganz losen Grund hin für das angesehen worden sind, wofür man sie später gehalten hat, als dass die Bestimmung derselben auf gründlichen Untersuchungen beruhte. So sieht man Quarz, Glimmer und Feldspath als die Hauptbestandtheile des Granits an, ohne dass diese Mineralien im Granite näher bestimmt und untersucht worden wären. Dessenungeachtet hat man gefunden, dass, auch bei einem sich ziemlich gleichbleibenden Korne und Farbe, dennoch Granite von verschiedenem Aussehen und geologischem Verhalten vorgekommen sind. Die Folge hiervon ist auch gewesen, dass der schwedische Granit von ausländischen Geologen zuweilen ganz von der Granitreihe verwiesen und dem Gneisse zugerechnet, zuweilen wiederum von dem Gneisse verwiesen und als zum Granit gehörig betrachtet worden ist, weswegen denn in spätern Zeiten der höchst eigenthümliche Name Granit-Gneiss demselben beigelegt worden ist. Die Unbestimmtheit des Begriffes von Granit und Gneiss ist hiervon die Ursache.

Als ich einige hierher gehörige Mineralien chemisch genau untersuchte, hat sich ergeben, dass das feldspathartige Mineral in mehreren der schwedischen Urberge nicht Orthoklas sei (wenn man nämlich darunter die chemische Verbindung versteht, welche durch die mineralogische Formel $KS_3 + 3A\,S_3$ ausgedrückt wird), sondern dass theils Oligoklas, theils durchaus neue, mit demselben sowohl in naturhistorischer wie in chemischer Hinsicht

verwandte Mineralien in diesen Felsarten als constituirende Bestandtheile vorhanden sind. Es ist klar, dass die nähere Untersuchung dieser Bestandtheile für die Kenntniss der verschiedenen Granitarten überhaupt von grosser Wichtigkeit sein muss; denn gleichwie die Versteinerungen die geologischen Hauptcharaktere darbieten, um die geschichteten Gebirgsarten zu bestimmen und zu unterscheiden, eben so müssen für die massigen Felsarten die constituirenden Bestandtheile ähnliche Merkmale zur Unterscheidung der verschiedenen Arten derselben liefern, d. h. die Mineralien sind für die massigen Gebirgsarten durchaus dasselbe, wie die Petrefacten für die geschichteten. Wohl kann man es als wahrscheinlich betrachten, dass in den verschiedenen Epochen der Bildung von massigen Felsarten sich auch verschiedene Verwandtschaften zwischen den Elementen geltend gemacht haben, auf die Art nämlich, dass *die* Silicate, in welchen die Kieselsäure z. B. 3 mal so viel Sauerstoff enthält als die Basen, in einer andern Periode entstanden sind, als wenn dieselbe nur 2 mal den Sauerstoff der Basen in sich aufgenommen hat; dass ferner die Doppelsilicate, in welchen die Thonerde 3 mal so viel Sauerstoff enthält als die Alkalien, durch andere Umstände hervorgerufen worden sind, als wenn das Verhältniss zwischen diesen Sauerstoffmengen = 2 : 1 ist; dass Kali, Natron und Kalkerde unter bestimmt verschiedenen Momenten auftreten; dass auch die Amphibole mit und ohne Thonerde und Eisen ein durchaus andres Verhalten voraussetzen; alle diese wie noch mehrere andere hiermit im Zusammenhange stehende Fragen sind bis jetzt ihrer Lösung noch keineswegs entgegengeführt worden.

Die Untersuchungen, welche in dieser Hinsicht gegenwärtig in Schweden angestellt werden, sind erst in ihrer Kindheit; aber da die schwedische Bergwerksgesellschaft (*Svenska Brukssocietet*) mit gewöhnlichem Eifer diese für unseres Landes geognostische Kenntniss wichtige Frage aufgefasst, so wie auch die nöthigen Geldmittel für die jährlichen, in dieser Hinsicht anzustellenden Forschungen mitgetheilt hat, so ist zu vermuthen, dass wir über diesen Gegenstand mit der Zeit uns eine vollkommnere Kenntniss werden verschaffen können. Was mich betrifft, so ist mir nur die chemische Untersuchung der besonders charakteristisch verschiedenen Arten, die von den eigentlichen Geologen gesammelt worden sind, aufgetragen worden, und ich werde

hier nur im Allgemeinen die Zusammensetzung einiger der Feldspatharten mittheilen, welche bei diesen geognostischen Forschungen bis jetzt sind angetroffen worden.

Das feldspathartige Mineral von Berga in Vestra Wingåkers Kirchspiel in Södermannland zeigte sich zusammengesetzt $= 2r\ S_4 + 3A\ S_4$, worin r, welches 14,8 Proc. beträgt, aus 6,1 Kali, 5,2 Natron und 3,5 Kalkerde besteht.

Das Mineral von Magsjö und Tanså besteht aus $r\ S_3 + 2A\ S_3$, und das Magsjö-Mineral enthält in hundert Theilen 9,8 Kali und 3,3 Natron, während das Tanså-Mineral 10,9 Proc. Kali und 3,6 Natron enthält.

Die Mineralien von Bredsjö und Tomtebo sind Orthoklase $r\ S_3 + 3A\ S_3$ und enthalten als substituirenden Theil in geringer Quantität das in diesem Mineral oft vorkommende Natron. So enthält der Feldspath von Bredsjö in Procenten 11,1 Kali und 2,2 Natron, der von Tomtebo 10,5 Kali und 2,8 Natron.

Die Oelsjö- und Wedevågs-Mineralien bestehen aus $r\ S_3 + 3A\ S_2$; das erstere enthält in hundert Theilen 0,9 Kali, 8,7 Natron, 3,3 Kalkerde, und das letztere von Wedevåg 7,5 Kali, 3,1 Natron und 3,4 Kalkerde.

Das feldspathartige Mineral in Rapakivi von Aborforss in Finnland ist zusammengesetzt nach der Formel $2r\ S_3 + 5A\ S_2$, in welcher die einatomigen Basen bestehen aus 10,2 Kali, 3,0 Natron und 4,7 Kalkerde.

Die Mineralien also von Berga, Magsjö, Tanså und Aborforss bieten Verbindungen dar, nach Typen, wie sie bis jetzt noch nicht beobachtet worden sind. Das Mineral von Wedevåg ist wohl auch eine neue Species, aber gehört zu demselben Genus wie der Oligoklas, dessen Natron hier durch Kali ersetzt worden ist. Alle diese Mineralien, mit Ausnahme des von Oelsjö, welches ein reiner Oligoklas ist, enthalten zu gleicher Zeit sowohl Kali als Natron. Die Mittheilung der ausführlichen Details der Zusammensetzung dieser Mineralien schiebe ich auf, bis eine grössere Menge der hierher gehörigen Fossilien untersucht worden ist.

Schliesslich will ich noch Einiges über den Hälleflinta mittheilen. Dieses Mineral tritt theils gangförmig in andern Bergen, theils auch als selbstständige Felsart auf. Seine vielfachen Namen, wie Petrosilex, Eurit, Hornfels, Trapp, Leptunit und

Porphyr, mit allen ihren Varietäten, zeigen schon hinlänglich, dass man über diese Bergart der Hauptsache nach noch sehr in Ungewissheit ist. So hat man diese Gebirgsart zuweilen als aus dichtem Feldspath bestehend betrachtet, während man auf der andern Seite geglaubt hat, dieselbe bestehe allein aus Quarz, mit einer unbedeutenden Einmengung von Feldspath. Etwas völlig Entscheidendes kann auch auf chemischem Wege nicht erreicht werden, da dieses Fossil, in Folge seiner unkrystallinischen Textur, wahrscheinlich oft nur aus verschiedenen zusammengeschmolzenen Mineralmassen besteht. Wie auch die Bildung desselben mag gewesen sein, so ergiebt sich aus seiner Zusammensetzung, dass oft ganz verschiedene Quantitäten Kieselerde in demselben enthalten sind, weswegen man auch, wenn die Zusammensetzung des Hälleflinta's auf einer einzelnen Stelle gleichförmig ist, die Analyse als den Ausdruck des Verhältnisses zwischen den Total-Bestandtheilen der Gebirgsart ansehen kann, auf die Art, als ob man eine Analyse zum Beispiel von irgend einem bestimmten massigen Granite ausgeführt hätte. Ohne deswegen den Hälleflint für eine einfache mineralogische Verbindung zu halten, will ich hier die mineralogischen Formeln anführen, welchen sich derselbe auf den verschiedenen Stellen in seiner Zusammensetzung zu nähern scheint, wobei ich zugleich bemerke, dass das berechnete Resultat für irgend einen Bestandtheil niemals um 1 Procent von dem gefundenen abweicht.

Hellrother Hälleflinta von Persberg in Wermland war zusammengesetzt nach der Formel $r\,S_8 + 3\,A\,S_4$, worin r in Procenten aus 0,1 Kali, 5,9 Natron und 1,2 Kalkerde besteht.

Der etwas dunkler rothe Hälleflint, ebenfalls von Persberg in Wermland, bestand aus $2\,r\,S_6 + 5\,A\,S_4$ mit 0,5 Kali, 6,5 Natron und 0,5 Kalkerde in Procenten.

Die Porphyrmasse von Gustafström besteht aus $r\,S_6 + 4\,A\,S_6$, r enthält 3,6 Kali, 2,1 Natron und 0,8 Proc. Kalkerde.

Der Hälleflint von Saxå in Helleforss Kirchspiel in Westmannland besteht aus $r\,S_6 + 3\,A\,S_6$, worin $r = 2{,}4$ Proc. Kali, 3,6 Natron und 2,5 Kieselerde.

Der Dannemora-Hälleflint, welcher auf dieser Stelle den Namen Dannemora-Bandjaspis erhalten hat, besteht aus dunkleren und helleren Streifen. Beide Arten von Schichten enthalten bedeutende Einmengungen von kohlensaurem Kalk, und die hellen

noch mehr als die dunklen. So enthalten die dunklen Schichten 15⅝ Proc. kohlensauren Kalk, neben einem Silicat, welches nach der Formel $2\,r\,S_3 + 3\,A\,S_2$ zusammengesetzt ist und worin r in den übrigen 84⅜ Procenten aus 6,0 Kali, 1,7 Natron und 8,0 Kalkerde besteht. Dagegen enthalten die hellen Streifen beinahe 26 Proc. kohlensauren Kalk, vermischt mit einem Silicat, welches nach der mineralogischen Formel $r\,S_3 + A\,S_2$ zusammengesetzt ist und worin r in den übrigen 74 Proc. 3,2 Kali, 0,1 Natron und 8,1 Kalkerde umfasst.

Der Hälleflint von Sala ist $r\,S_2 + 3\,A\,S_2$, mit nur einer Spur von Kali, 7,1 Proc. Natron und 7,9 Kalkerde.

Der Hälleflint von Stampers Hof in der Nähe von Sala besteht aus $2\,r\,S_2 + 5\,A\,S_2$, worin r 0,4 Proc. Kali, 6,4 Natron und 6,1 Kalkerde enthält.

Der schwarze Hälleflint vom Hellefors-Stollen zeichnet sich vor allen übrigen durch seine tief schwarze Farbe aus. Derselbe unterscheidet sich auch durch seine Zusammensetzung, da er sowohl Wasser, wie auch Eisenoxydul und Talkerde enthält. Seine Zusammensetzung ist jedoch von der Art, dass dieselbe sich auf keine Weise durch irgend eine mineralogische Formel darstellen lässt, da die Sauerstoffmengen im Wasser, den einatomigen Basen, der Thonerde und der Kieselerde, sich verhalten = 3 : 4 : 5 : 38.

XX.

Ueber einige neue nordische Mineralien.

Von

A. Erdmann.

(*Förhdl. vid de Skandin. Naturf. IIIge Möte.* 1842.)

Herr Erdmann zeigte ein neues Mineral, den *Bamlit*, vor, welches in der Umgegend von Brewig in Norwegen gefunden worden ist. Es kommt daselbst in der Nähe des Hofes Bräkke im Kirchspiel Bamle in dem dort herrschenden Gneisse vor, in welchem es theils in derben strahligen Massen und theils, obgleich selten, krystallisirt in schmalen kleinen, plattgedrückten Prismen eingewachsen ist, welche an den Enden schief abge-

schnitten sind und zu dem rhombischen Systeme zu gehören scheinen. Das derbe Fossil, welches aus einem Aggregat einer unendlichen Menge kleiner zusammengewachsener Krystalle besteht, woher auch die strahlige Textur kommt, hat seidenartigen Glanz, aber jeder einzelne Krystall hat Glasglanz und ist durchscheinend. Die Farbe ist weiss, zuweilen in's Weissgrüne übergehend. Specif. Gew. = 2,984 und die Härte etwas die des Feldspaths übertreffend; vor dem Löthrohr vollkommen unschmelzbar. Durch die von Hrn. Erdmann ausgeführte Analyse hat sich folgende Zusammensetzung ergeben:

		Sauerstoff.	Atome.
Kieselerde	56,90	29,56	3
Thonerde	40,73 — 19,03	19,32	2
Eisenoxyd	1,04 — 0,32		
Kalkerde	1,04		
Fluor	Spur.		

Das Verhältniss zwischen der Sauerstoffmenge der Kieselerde und Thonerde zeigt eine Zusammensetzung an, die der Formel $A_2 S_3$ entspricht und somit dem Bamlit als einer selbstständigen Species in der Ordnung der Thonsilicate seinen Platz anweist.

Zugleich mit diesem Minerale hat Hr. Erdmann einige andere Thonerdesilicate untersucht. Der *Andalusit* von den Lisenser-Alpen und der *Fibrolit* von Chester in Nordamerika haben beide die Formel $A_4 S_3$ gegeben, das heisst dieselbe Formel, welche von Bunsen neulich für den Andalusit aufgestellt worden ist. Der *Cyanit*, sowohl der von Pfitsch in Tyrol als der von Röräs, haben die Formel $A_3 S_2$ gegeben.

Endlich zeigte Hr. Erdmann einige andere neue, von ihm untersuchte Mineralien vor, deren Zusammensetzung er ebenfalls anführte. Der *Praseolit* war zusammengesetzt nach der Formel: $\left.\begin{matrix} mg \\ fe \\ m \end{matrix}\right\} S + A\,S + Aq$; der *Esmarkit* hatte die Formel gegeben: $\left.\begin{matrix} mg \\ fe \\ m \end{matrix}\right\} S_2 + 3\,A\,S + Aq$, und der *Leucofan* die Formel $2\,Na\,Fl + 3\,G\,S + 6\,C\,S_3$. Diese Mineralien waren alle in der Gegend von Brewig vorgekommen.

XXI.

Ueber einige Mineralien, so wie über die Zusammensetzung des Platinerzes.

Von

L. F. Svanberg.

(*Förhandl. vid de Skandin. Naturf. IIIge Möte; Stockholm, Juli* 1842.)

Kapitain Svanberg zeigte der Gesellschaft zwei hinsichtlich ihrer Zusammensetzung bisher nicht untersuchte zeolithartige Mineralien vor, den *Caporcianit* und den *Phakolith*, welche in seinem Laboratorium von Dr. Th. Anderson aus Edinburgh waren analysirt worden. Die Formel des Caporcianits ist $C\,S_2 + 3\,A\,S_2 + 3\,Aq$ und ist also nur im Wassergehalt von der des Chabasits verschieden, dessen Wassermenge 6 Aq beträgt. Die Formel des Phakoliths ist $C\,S_3 + 2\,A\,S + 3\,Aq$. In beiden Mineralien sind ausserdem noch kleine Quantitäten von Kali, Natron, Talkerde und Eisenoxyd gefunden worden.

Zugleich zeigte S. einen Labrador vor, welcher in dem Hornblendegesteine von Russgården in Tuna (Dalarne) in Körnern bis zu der Grösse einer Haselnuss vorkommt. Diess Mineral, welches bisher nicht in Schweden gefunden worden ist, besteht nach der von ihm unternommenen Analyse in 100 Theilen aus:

Kieselerde	52,148	Sauerstoff	27,098	. .	6
Thonerde	26,820	- -	12,530	12,924	3
Eisenoxyd	1,285	- -	0,394		
Kalkerde	9,145	- -	2,569	4,443	1
Talkerde	1,020	- -	0,384		
Kali . .	1,788	- -	0,303		
Natron .	4,639	- -	1,187		
Glühverlust	1,754				
	98,599,				

wonach, wenn man mit $\dot{r}$ die einatomigen Basen bezeichnet, die Sauerstoffmengen bei $\dot{r}$, $\ddot{A}l$ und $\ddot{S}i$ sich verhalten $= 1 : 3 : 6$, entsprechend der mineralogischen Formel $r\,S_3 + 3\,A\,S$.

Ferner zeigte Svanberg ein schwarzes Mineral vor von Brunhult in Tunabergs Kirchspiel (Södermannland), mit welchem von einer ungenannten Person eine ganz unvollständige Analyse

in seinem Laboratorium war angestellt worden. Aus der Analyse, welche in Procenten gegeben hat:

Kieselerde	44,75
Thonerde	31,75
Eisenoxydul	7,27
Kalkerde	0,19
Talkerde	6,33
Wasser	11,04
	101,33,

kann man wohl kein zuverlässiges Resultat ableiten, besonders da ein Theil des Eisens noch als Oxyd vorhanden ist; gleichwohl scheint diess Mineral ziemlich übereinzustimmen mit dem, welches von Nordenskiöld unter dem Namen von Pyrargillit zuerst beschrieben und das bis jetzt nur bei Helsingfors gefunden worden ist; auch ihren äusseren Eigenschaften nach haben beide eine grosse Aehnlichkeit mit einander.

Svanberg hatte auch eine chemische Analyse angestellt mit dem schwedischen, bei Fahlun vorkommenden Andalusit, um zu untersuchen, ob die von Bunsen für dieses Mineral angegebene Formel $A_4 S_3$ auch der Zusammensetzung des schwedischen Andalusits entspräche. Svanberg fand den schwedischen Andalusit bestehend aus:

Kieselerde	37,65	Sauerstoff	19,560	. .	2
Thonerde	59,87	- -	27,966	28,540	3
Eisenoxyd	1,87	- - -	0,574		
Kalkerde	0,58	- - -	0,163	0,311	
Talkerde	0,38	- - -	0,148		
	100,35,				

welches vollkommen mit der Formel $A_3 S_2$ stimmt. Dieselbe Formel geht auch aus Buchholz's Analyse des Andalusits von Herzogau hervor. Da man bei der Analyse eines so einfachen Minerals nicht einen dem Unterschiede zwischen den Formeln $A_3 S_2$ und $A_4 S_3$ entsprechenden Fehler begehen kann, so hielt Svanberg es für möglich, dass es zwei verschiedene Mineralien gebe, welche unter dem gemeinschaftlichen Namen Andalusit wären zusammengestellt worden. Da viele von den unter dem Namen Cyanit aufgeführten Mineralien ebenfalls hinsichtlich ihrer Zusammensetzung auf eine solche Weise variiren, dass ein

Theil derselben sich nach der Formel $A_3 S_2$ ausdrücken lässt, während der andere Theil sich mehr der Formel $A_4 S_3$ nähert, so scheint eine genauere Untersuchung dieser Classe von Mineralien von Wichtigkeit zu sein.

Schliesslich bemerkte Svanberg noch, dass das, was man bisher für gediegenes Platin angesehen habe, solches nicht sei, sondern eine Verbindung von Platin mit Eisen. Er berechnete aus den mit den Platinerzen angestellten Analysen ihre Zusammensetzung nach den Formeln $Fe\,Pt_4$, $Fe\,Pt_3$ und $Fe\,Pt_2$. Die Uebereinstimmung zwischen den Analysen und den Formeln kann jedoch nur annähernd sein, da die Analysen nicht mit einzelnen Körnern, sondern mit einer Menge derselben gemacht worden waren, welche leicht (eben so wie Berzelius diess mit dem Osmium-Iridium nachgewiesen hat) Mischungen mehrerer Verbindungen sein konnten. Svanberg glaubte jedoch, dass Berzelius's Analyse des Platinerzes von Barbacoas nachweise, dass die Zusammensetzung dieses Erzes ganz nahe $Fe\,Pt_4$ sei, während Berzelius's Analyse dem Erze von Goroblagodat so wie Svanberg's eigene Analysen den Erzen von Choco und Pinto die Formel $Fe\,Pt_3$ zuertheilten, so wie dass nach Berzelius's und Osann's Analysen den Platinerzen von Nischnetagilsk die Zusammensetzungsformel $Fe\,Pt_2$ gegeben werden müsste.

XXII.

Untersuchung über den Zusammenhang zwischen der Krystallform der Körper und ihrer chemischen Zusammensetzung, zunächst bei den Silicaten mit einatomigen Basen.

Von

L. I. Wallmark.

Auszug.

(*Förhandl. vid de Skandinav. Naturf. IIIge Möte, Juli* 1842.)

Nachdem der Verfasser die wichtigsten Resultate der bisher über den Zusammenhang zwischen der Krystallform der Körper und ihrer chemischen Zusammensetzung angestellten Unter-

suchungen angedeutet und bemerkt hatte, wie wenig noch gethan sei für die Erforschung der Ursachen, welche das Vorkommen der Körper in bestimmten Krystallformen bedingen, und für die mathematische Deduction dieser Formen aus den quantitativen Bestimmungen, welche hinsichtlich der Körper, die die Krystalle constituiren, bekannt sind, — so theilte der Verf. mit, dass er in der Hoffnung, einige Beiträge zur Lösung der genannten Causalfrage liefern zu können, sich vorgenommen habe, solche krystallisirte Körper näher zu untersuchen und mit einander zu vergleichen, deren chemische Bestandtheile unter allgemeine Formeln mit constanten oder veränderlichen Atomverhältnissen gebracht werden könnten, oder die überhaupt etwas Analoges in ihrer Zusammensetzung hätten, und er wolle jetzt einige in Folge dieser Untersuchung bereits erhaltene Resultate vorlegen.

Nachdem der Verf. ferner in der Kürze die von Naumann u. A. angenommene Methode, einen Krystall mittelst imaginärer Axen, bestimmt ihrer Zahl, gegenseitigen Stellung und relativen Grösse nach, zu charakterisiren, berührt und sich über die Competenz dieser Axen, den Krystall zu charakterisiren, ausgesprochen hatte, äusserte der Verf., dass er seine Aufmerksamkeit zuerst auf die sogenannten „optisch zweiaxigen" Krystallsysteme gerichtet habe, und er hoffte in dem triklinometrischen Systeme, obgleich gerade dem verwickeltsten, die wichtigsten Aufklärungen zu erhalten.

Zu den optisch zweiaxigen Systemen rechnete der Verf. unter andern alle mit Sicherheit gekannten, sowohl einfachen wie zusammengesetzten Silicate der sogenannten einatomigen Basen, d. h. der Basen, welche auf 1 Atom Radical 1 Atom Sauerstoff enthalten und welche also unter der allgemeinen mineralogischen Formel zusammengefasst werden können:

$$\alpha\, r\, S_m + \beta\, r_,\, S_n,$$

worin m und n 1, 2 oder 3, so wie α und β ebenfalls eine sehr kleine ganze Zahl bedeuten; r und $r_,$ bezeichnen die einatomigen, mit der Kalkerde und andern isomorphen Basen, und S die Kieselsäure. Ungeachtet man eine grosse Anzahl von Silicaten hierher rechnet, so sind doch bis jetzt sehr wenige sowohl hinsichtlich ihrer Krystallform wie ihrer chemischen Zusammensetzung nach genau untersucht worden, und obgleich der Verf. eine nähere Untersuchung der Mehrzahl für nothwendig hielt, ehe man einen

bestimmten Schlusssatz aufstellen könnte über ihren gemeinsamen Charakter, so hat er doch bei allen bekannten Silicaten, welche unter die oben angeführte Formel gebracht werden können, trotz dem, dass sie sowohl in dem rhombischen wie in dem mono- und triklinometrischen Systeme krystallisiren, eine Uebereinstimmung beobachtet hinsichtlich des Verhältnisses zwischen der Grösse *zweier* Axen, welches er jetzt nachweisen wolle. Er wolle deswegen in möglichster Kürze alle einigermaassen genau bekannten Silicate anführen, so wie ein neues und ein bisher nicht näher untersuchtes Silicat, und hierbei die Aufmerksamkeit auf das genannte Axenverhältniss lenken, welches bei allen sehr nahe durch eine und dieselbe Zahl ausdrückbar wäre.

Wenn man in der angeführten allgemeinen Formel successiv die Werthe 1, 2 und 3 für m und n substituirt, so erhält man 6 Combinationen, weswegen man die bisher untersuchten einatomigen Silicate für den vorliegenden Zweck in eben so viele Gruppen eintheilen kann.

1. *Gruppe*, $m = n = 1$.

Die Formel für diese erste Gruppe ist also $\alpha r S + \beta r, S$ oder, wenn r und $r,$ zusammengenommen werden, ganz einfach $r S$, indem die Basen eben so viel Sauerstoff enthalten als die Säure. Die näher bekannten Silicate gehören alle zum rhombischen Systeme, aber der Olivin ist das einzige mit Genauigkeit bestimmte hierher gehörige Silicat.

Der Olivin ist, wie bekannt, $= mg\ S$, worin jedoch 8 bis 19 Proc. Eisenoxydul als isomorph mit der Talkerde zugegen sind. Wenn man hier, eben so wie in dem Folgenden, die sogenannten Axen der Grundform — oder richtiger die Parameter ihrer Flächen, — wie gewöhnlich, mit a, b, c bezeichnet, wo b gleich der Einheit ist, so wird, nach einer Mittelzahl aus Mitscherlich's, Mohs's und G. Rose's Messungen, $a = 0{,}585$, so wie c, welches eben das constante Verhältniss ist, $= 0{,}928$. $(2a + 2c)$ ist also sehr nahe gleich 3 b.

Ein Hüttenproduct von den Eisen- und Kupferprocessen ist nach Mitscherlich isomorph mit Olivin und zusammengesetzt $= f S$. Mitscherlich fand $a : b : c = 0{,}581 : 1 : 0{,}923$. Der Verf. hat auch ein ähnliches Product untersucht und geringe

Unterschiede in den Winkeln gefunden, welche innerhalb der Grenzen des Isomorphismus liegen.

Den Hyalosiderit hielt der Verf. für isomorph mit Olivin, obgleich die mit der Analyse am besten übereinstimmende Formel vermuthen lässt, dass das Mineral nicht rein war. Schon der äussere Habitus der Krystalle deutet auf die nahe Verwandtschaft dieses Minerals mit dem Olivin hin, und nach Walchner's approximativer Messung ist $a : b : c = 0{,}56 : 1 : 0{,}926$. Frankenheim hat dagegen das Verhältniss $0{,}580 : 1 : 0{,}918$ angegeben.

Der *Gadolinit* gehört nach Kupfer zum rhombischen Systeme; er fand $a : b : c = 0{,}714 : 1 : 0{,}466$. Der Verf. hat eine approximative Messung an einem dem Baron Berzelius zugehörigen Krystalle von Kårarfvet gemacht, dessen unebene Flächen keine genaue Bestimmung erlaubten; $a : b : c$ wurde gefunden $= 0{,}74 : 1 : 0{,}46$; obgleich bei der Messung der Lage der Pyramidalflächen ein davon ziemlich abweichendes Resultat erhalten wurde und das Mineral *möglicher* Weise dem monoklinometrischen Systeme angehören könnte, da die gegenüberliegenden Polkanten nicht gleich gross waren, so muss man es doch bis auf Weiteres für wahrscheinlich halten, dass diese Ungleichheit nur von der unvollkommnen Ausbildung der Flächen herrührte und dass der Gadolinit dem rhombischen Systeme angehört, so wie dass derselbe, sowohl nach dem Angeführten, als auch nach Berlin's Analyse des Gadolinits von Ytterby, und insbesondere nach Baron Berzelius's Analyse des Gadolinits von Kårarfvet (nach welchen Analysen der Gadolinit von diesem Fundorte $= r\,S$ ist, indem r Yttererde, Eisenoxydul, Talkerde und Ceroxydul ist), als isomorph mit dem Olivin angesehen werden müsste und dass das in Frage stehende Verhältniss nach Kupfer $= 0{,}928$ und nach dem Verf. ungefähr 0,923 sei, wenn man nämlich die oben genannte Zahl zweimal nimmt.

Der Batrakit ist nach Rammelberg's Analyse $= (mg\,f)\,S + ca\,S$, und Frankenheim giebt an, dass das Mineral dem rhombischen Systeme angehöre und dass das Axenverhältniss verdoppelt $= 0{,}934$ sei.

Zu dieser Gruppe dürften auch noch folgende, wenigstens in krystallographischer Hinsicht nicht hinreichend bekannte Mineralien gehören, nämlich der Williamit oder Hebetin, welcher

nach Vanuxem's und Keating's Analyse $= zn\ S$ ist, dessen Krystallform aber ganz verschieden angegeben wird; ferner der Polyadelphit, Knebelith, das wasserfreie Eisensilicat (Thomson), der Fowlerit, Fayalith und Thomson's Mangansilicat, $mn\ S$.

2. *Gruppe*, $m = 1$, $n = 2$.

Die Formel für diese Gruppe ist $\alpha\ r\ S + \beta\ r,\ S_2$. Hierher gehört:

Der *Funkit*, ein früher nicht bekannt gemachtes Mineral von Bocksäters Kalkbruch in Drothems Kirchspiel in Ostgothland, welches Mineral von Hrn. L. Svanberg nach dem Baron Funk, dem Eigenthümer der Stelle, der auch zuerst dasselbe bemerkte und eine vorläufige Analyse davon anstellte, benannt worden ist. Svanberg hat später die dunkelgrüne Varietät desselben untersucht und gefunden, dass dieselbe sich durch die Formel $r\ S + 3\ r,\ S_2$ bezeichnen liesse, worin r Eisenoxydul und Talkerde und $r,$ Kalkerde und Talkerde bedeutet. Man kann schon aus der Analyse schliessen, dass die Krystallform des Funkits sich mehr derjenigen nähert, welche den $r\ S_2$ eigenthümlich ist, als der bei $r\ S$ sich vorfindenden. Auch fand der Verf. den Neigungswinkel der Seitenflächen bei der grünen Varietät $= 87°\ 8'$ und deren Diagonalflächen $= 89°\ 48'$, so wie bei der hellen Varietät diese Winkel $= 87°\ 13'$ und $89°\ 31'$. Das Resultat dieser Messungen war, dass der Funkit dem triklinometrischen Systeme angehört, in welchem die Axe a gegen b sich ungefähr $74°\ 2'$ neigt, b zu c ungefähr $89°\ 31'$, und a zu c auch nahe $90°$, und $a : b : c$ ungefähr sich verhält $= 0{,}51 : 1 : 0{,}91$ (so dass $4\ a + c = 3\ b$ ist).

Zu dieser Gruppe gehören auch, wenn ihre Selbstständigkeit nämlich hinlänglich bewiesen ist: *Hornmangan*, welches nach Du Menil zusammengesetzt ist $= mn_2\ S_3 = mn\ S + mn\ S_2$; dieses jedoch wie der derbe Dyssnit, welcher dieselbe Zusammensetzung hat, so wie auch nach Thomson's Analyse $(3\ mn\ S + f\ S_2)$ der Troostit, scheinen sowohl hinsichtlich der Krystallform wie der Zusammensetzung nach sehr problematischer Natur zu sein, eben so wie der Asbest von Pitkaranda.

3. *Gruppe*, $m = 1$, $n = 3$.

Die Formel wird $\alpha\ r\ S + \beta\ r,\ S_3$. Hierher gehört wahrscheinlich das eine oder andere Mineral, welches bis jetzt noch

zum Augit gerechnet wird; wenn man $a = \beta$ und r und $r_,$ zusammen nimmt, so wird auch die Formel zu $r\,S_2$ reducirt. Der Verf. hat jedoch diese Vermuthung noch nicht näher bestimmen können.

4. *Gruppe*, $m = n = 2$.

Die Formel für diese Gruppe ist $a\,r\,S_2 + \beta\,r_,\,S_2$, oder, wenn man r und $r_,$ nicht trennt, ganz einfach $r\,S_2$. Diese Formel umfasst alle Augit-Arten, obgleich der Verf. es für weit wahrscheinlicher hielt, dass die gegenwärtig zum Augite gerechneten Mineralien in mehrere selbstständige Specien getrennt werden würden, sobald man eine zuverlässige Methode erfunden habe, das Eisenoxyd vom Oxydul in ähnlichen Mineralien zu trennen, und wenn man erst die Rolle der Thonerde und des Eisenoxyds in denselben sich erklären könne, so wie eine genaue Kenntniss der Krystallform bei den genau analysirten Krystallen sich verschafft habe. Obgleich die Augite gegenwärtig als zum monoklinometrischen Systeme gehörig betrachtet werden, mit alleiniger Ausnahme des Tafelspaths, so glaubte der Verf. doch, aus Analogie mit dem so eben angeführten Funkit und dem weiter unten beschriebenen Aegirin und Babingtonit schliessen zu können, dass manche Varietäten dem triklinometrischen Systeme zugerechnet werden müssten. Nach Kupfer neigt sich a zu $b = 74°\ 1'$ und es verhalten sich $a : b : c = 0{,}540 : 1 : 0{,}914$. (Also sehr nahe $2\,a + c = 2\,b$.) Der *Tafelspath* $ca\,S_2$ gehört nach Philipps zum triklinometrischen Systeme, und seine blättrigen Durchgänge sind nicht unbedeutend von denen des Augits verschieden. Dass der rothe Mangankiesel $mn\,S_2$ sowohl aus chemischen wie krystallographischen Gründen hierher gerechnet wird, ist bekannt, eben so dass der Diopsid, Sahlith, Malacholith, Hedenbergit, schwarzer und grüner Augit, Kokolit u. a. alle als Varietäten des Augits aufgeführt werden.

Der Pyrallolith besteht nach Nordenskiöld sicherlich der Hauptsache nach aus $mg\,S_2$ und hat zwei Durchgänge, welche auf die Verwandtschaft desselben mit dem Augit hindeuten; aber die angegebenen Winkel sind nicht hinreichend, um daraus die Dimensionen an der wahrscheinlich zum triklinometrischen Systeme gehörigen Grundform berechnen zu können.

Der Bustamit, nach Dumas's Analyse $= ca\,S_2 + 2\,mn\,S_2$,

vermuthlich eine Varietät vom rothen Mangankiesel, so wie der Chlorophäcit, nach Baron Berzelius $= f\,S_2$, sind nicht im krystallisirten Zustande bekannt. Der Hypersten, Paulit, Diallage und Bronzit werden ebenfalls, wie bekannt, von G. Rose u. A. hierher gestellt, obgleich diese Mineralien noch wenig genau bestimmt zu sein scheinen. Weit schwieriger ist es jedoch, den Akmit mit den Augiten in Uebereinstimmung zu bringen, denn wenn auch die Grundform desselben nahe genug mit der der Augite übereinstimmt, so streitet doch gegen diese Vereinigung der grosse Eisenoxydgehalt desselben, welcher nach Baron Berzelius's Analyse nicht weniger als 31½ Procent beträgt.

Der Hornblende nahe stehend oder vielleicht zu ihr gehörig ist der *Uralit*, welcher nach G. Rose die äussere Form des Augits, aber die innere Structur der Hornblende besitzt. Die chemische Formel desselben richtet sich nach der Rolle, welche die Thonerde in diesem Minerale spielt.

5. *Gruppe*, $m = 2$, $n = 3$.

Die allgemeine Formel dieser Gruppe ist $\alpha\, r\, S_2 + \beta\, r,\, S_2$. Hierher gehören die Hornblende, der Aegirin und Babingtonit.

Die Hornblende oder der Amphibol wird in seinen reinsten Varietäten angesehen als zusammengesetzt $= 3\, mg\, S_2 + ca\, S_3$; aber da Thonerde in sehr vielen Hornblendearten bis zu einer bedeutenden Menge gefunden worden ist, nach Klaproth bis zu 26 Procent, so hat man bis jetzt noch keine befriedigende Erklärung hinsichtlich derselben geben können. Das Vorkommen des Fluors in mehreren Varietäten erschwert ebenfalls bedeutend die Aufstellung einer befriedigenden Formel. Nach Philipps krystallisirt die Hornblende in dem monoklinometrischen Systeme, und der Winkel von a zu b ist $= 75°\ 10'$, und wenn man zur Vergleichung mit dem Augit u. a. nur die halbe Axe für c nimmt, ist $a : b : c = 0{,}540 : 1 : 0{,}919$, oder sehr nahe dem Axenverhältniss des Augits gleich. Ueber die verschiedenen hierher gerechneten Varietäten, den Tremolith, Grammatit, Strahlstein, Antophyllit, Arfwedsonit, Pargasit, schwarze und basaltische Hornblende, hier nähere Betrachtungen anzustellen, hielt der Verf. für unzweckmässig, zumal da er gegenwärtig nur noch geringe Kenntnisse über die Beschaffenheit dieser Mineralien besitze.

Der Aegirin, ein vom Pastor Esmark vor mehreren Jahren bei Brewig in Norwegen entdecktes Mineral, ist von Ax. Erdmann analysirt worden. Die Analyse derselben Stufe, welche der Verf. in krystallographischer Hinsicht untersucht und die Erdmann selbst von Brewig mitgebracht hat, stimmt sehr gut mit der Formel $2\,r\,S_2 + r_,\,S_3$, in welcher r Eisenoxydul und Manganoxydul, so wie $r_,$ Natron, Talkerde, Eisenoxydul und Kalkerde bezeichnet; aber da eine spätere, von Erdmann gemachte Analyse von einem andern Exemplare ein von der ersten ziemlich abweichendes Resultat gegeben hat, und Plantamour behauptet, einen Aegirin (?) von gleicher Zusammensetzung mit dem Pyroxen analysirt zu haben, so hat Erdmann sich vorgenommen, die Analyse zu wiederholen.

Da der Aegirin zum triklinometrischen Systeme gehört und bisher nur sehr wenige zu diesem Krystallsysteme gehörige Mineralien hinsichtlich aller ihrer krystallographischen Charaktere genau bestimmt sind, so hat der Verf. geglaubt, die Mühe nicht scheuen zu dürfen, mehrere Hundert Messungen anzustellen, welche nothwendig waren, um aus den einzelnen Fragmenten ein einigermaassen scharfes Resultat zu erhalten. Das Mittelresultat der an den mehr oder weniger durchsichtigen Krystallen vorgenommenen Messungen war, dass a zu $b = 73°\ 18½'$, a zu $c = 90°\ 15½'$ und b zu $c = 90°\ 33½'$ geneigt sei, und also $a : b : c$ sich verhalte $= 0{,}587 : 1 : 0{,}915$, welche letztere Zahl das schon oft erwähnte Axenverhältniss bezeichnet. Auch bemerkt man, dass $2\,(a + c)$ fast vollkommen genau $= 3\,b$ ist.

Der *Babingtonit* ist schon in krystallographischer Hinsicht von Levy beschrieben worden, aber, so weit dem Verf. bekannt, erst vor Kurzem von Arppe analysirt, welcher für seine Zusammensetzung die Formel $r\,S_2 + r_,\,S_3$ fand, in welcher r Eisen- und Manganoxydul und $r_,$ Kalk- und Talkerde bezeichnet. Das zur Analyse verwandte Exemplar wurde nicht krystallographisch untersucht. Aus Levy's Messungen hat Frankenheim das Axenverhältniss berechnet: $a : b : c = 1{,}000 : 1 : 0{,}925$; aber obgleich die letztere Zahl nahe übereinstimmt mit allen vorher hier genannten, so hielt der Verf. es doch für möglich, dass das von Levy gemessene Mineral einer andern Species derselben Gruppe angehöre, da der Verf. bei seinen Messungen von diesem Verhältniss bedeutend bis um 1½ Grad abweichende Resultate

erhalten hatte. Eine Berechnung aus diesen Messungen hat der Verf. nicht gemacht, da er beabsichtigte, hinsichtlich dieses Minerals in Verbindung mit einer Menge anderer einatomiger Silicate genauere Messungen anzustellen.

6. *Gruppe*, $m = n = 3$.

Die allgemeine Formel, welche hier $a\,r\,S_3 + \beta\,r_,\,S_3$ ist, lässt sich, wenn man r und $r_,$ zusammen nimmt, zu $r\,S_3$ reduciren. Ein Trisilicat ist bis jetzt im krystallisirten Zustande nicht bekannt; ein solches würde jedoch für die vorliegende Frage von dem höchsten Interesse sein. Das Kalktrisilicat oder der wasserfreie Aedelforsit kommt nur derb, mit undeutlich strahliger oder drahtförmiger Textur vor, welche in's Dichte übergeht. Aus dieser Textur, so wie aus seiner Verbindung mit Bisilicaten scheint man jedoch schliessen zu können, dass dasselbe den optisch zweiaxigen Krystallsystemen angehöre. Der Speckstein, der nach Lychnell's Analyse $mg\,S_3$ sein sollte, ist nach Andern ein wasserhaltiges Silicat und in jedem Falle nur derb. Der Jeffersonit ist nach Baron Berzelius's Berechnung aus Keating's Analyse $= r\,S_3$, worin r Kalkerde, Talkerde und Eisenoxydul bezeichnet; aber Berzelius fügt hinzu, dass ein Theil der Kieselsäure zufällig sein könne und das Mineral möglicher Weise zum Augit zu rechnen wäre, welcher Meinung Troost ebenfalls ist; es sind auch zwei Durchgänge angeführt, welche mit denen des Augits übereinstimmen.

Aus dem Angeführten geht demnach hervor, dass das Axenverhältniss $\frac{a}{b}$ sehr bedeutend variirt, aber dass das andere $\frac{c}{b}$ bei allen mit einiger Sicherheit bekannten einatomigen Silicaten ungefähr 0,92 ist, ungeachtet diese Silicate sowohl dem rhombischen, als dem monoklinometrischen und dem triklinometrischen Krystallsysteme angehören. Der Unterschied zwischen dem grössten und kleinsten Verhältnisse oder zwischen dem des Olivins und Funkits beträgt noch keine 2 Procent von diesem Verhältnisse. Der Isomorphismus lässt jedoch eine weit grössere Abweichung zu, nämlich bei den bekannten kohlensauren Salzen, welche isomorph mit dem Arragonit sind, 4½ Procent, und bei den mit dem Kalkspathe isomorphen Verbindungen nicht weniger als 5½ Procent.

Der Verf. glaubte deswegen, vorläufig die Behauptung aufstellen zu können: *dass bei allen wasserfreien einatomigen Silicaten, sowohl einfachen als zusammengesetzten, das eine Axenverhältniss fast vollkommen constant und ungefähr* 0,92 *sei, mit geringen Oscillationen innerhalb der Grenzen des Isomorphismus.*

Als ein Beispiel davon, dass ein constantes Axenverhältniss bei wenigstens gewissen verschieden zusammengesetzten Körpern stattfinde, welche unter eine und dieselbe allgemeine Formel mit *veränderlichem* Atomverhältnisse gebracht werden könnten, wurde noch das *Schwefelarsenik* angeführt, dessen allgemeine Formel $As_m S_n$; — S bezeichnet also hier Schwefel. Wir kennen, wie bekannt, zwei krystallisirte Verbindungen des Arseniks und Schwefels, nämlich den *Realgar* = $As S$, welcher zum monoklinometrischen Systeme gehört, und das *Auripigment* = $As_2 S_3$, zum rhombischen gehörig. Beim Realgar ist das eine Axenverhältniss 0,674 und beim Auripigment 0,677, also nahe gleich. (Beiläufig wurde angeführt, dass $\frac{2}{3}$ des einen Axenverhältnisses bei dem mit dem Auripigment isomorphen Schwefelantimon 0,675 ist.)

Als ein Beispiel für die wahrscheinliche Möglichkeit, dass man künftig *a priori* die Krystallform bestimmen könne, welche zwei in chemischen Proportionen zusammenkrystallisirte Verbindungen annehmen, wurde schliesslich darauf aufmerksam gemacht, dass, während bei dem *rhombischen Schwefelkies* $Fe S_2$ das eine Axenverhältniss = 1,192 sei und bei dem Arsenikeisen $Fe As_2$ = 2,081, man diese beiden Verhältnisse bei dem *Misspickel* wiederfinde, welcher eine Verbindung von beiden ist, nämlich $Fe S_2 + Fe As_2$, und eben so wie die beiden genannten dem rhombischen Systeme angehört, da das eine Axenverhältniss desselben 1,189, also fast ganz gleich dem bei $Fe S_2$ ist, und das andere Axenverhältniss, dreifach genommen, 2,028 ist, welches nur um 2,7 Procent von dem entsprechenden Verhältnisse beim $Fe As_2$ abweicht.

Mehrere Beispiele hinsichtlich der Uebereinstimmung gewisser Axenverhältnisse bei zusammengesetzten Körpern, welche einiges Analoge in ihrer Zusammensetzung zeigen, glaubte der Verf. nicht anführen zu dürfen, da diese doch nur isolirte Beobachtungen auf einem Gebiete wären, auf welchem man sich so

leicht verleiten lassen könnte, nur diejenigen zu beachten, welche zum Vortheil für eine aufgestellte Hypothese sprechen. Jedoch hielt der Verf. es wenigstens nicht für unmöglich, dass solche Untersuchungen, in Verbindung mit physikalischen, vielleicht späteren Naturforschern die Fähigkeit verschaffen würden, *a priori* die Krystallformen zu bestimmen, in welchen eine gewisse chemische Verbindung vorkommt, so wie einigermaassen befriedigend die Ursache des Vorkommens der Körper in bestimmten Krystallformen zu erklären.

Schliesslich gab der Verf. seinen Wunsch zu erkennen, dass er durch die angeführten vorläufigen Untersuchungen (*hastverk*) die Mineralchemiker und die Mineralogen möchte aufmerksam gemacht haben auf die Wichtigkeit der krystallographischen Untersuchung der Mineralien, bevor sie analysirt und classificirt würden, wovon die einatomigen Silicate ein so gutes Beispiel darböten, und er hoffte, dass die aufgestellte Idee zu einer bessern möchte die Veranlassung werden.

XXIII.

Ueber das Silbersuperoxyd.

Von

E. Wallquist.

(*Förhandl. vid de Skandinaviske Naturforsk. IIIge Möte; i Stockholm, Juli* 1842.)

Wenn man eine elektrische Säule durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entladet, so setzt sich am negativen Pole metallisches Silber ab und am positiven eine krystallisirende Substanz, welche von Brugnatelli entdeckt und für eine Verbindung von Silber mit Wasser gehalten, später jedoch von Ritter im Jahre 1814 für Silbersuperoxyd erkannt wurde. Nachher wurde diese Substanz hinsichtlich ihrer Eigenschaften von Ruhland und Grotthuss untersucht. Sie ist jedoch, so viel mir bekannt, nicht analysirt worden; freilich ist in dem einen oder andern Lehrbuche, z. B. Berthier's *Traité des essais par la voie sèche*, angeführt worden, dass diess Superoxyd aus 1 At. Silber und 2 At. Sauerstoff bestehe, aber Berthier citirt in

dieser Hinsicht Ritter, der jedoch nur nachwies, dass, aber nicht wie viel Sauerstoff in diesem Körper enthalten sei.

Da man in neuerer Zeit das Atomgewicht des Silbers angegriffen hat in der Art, dass man, gegen die gewöhnliche Annahme, das Silberoxyd ansehen will als bestehend aus 2 Atomen Silber und 1 At. Sauerstoff, so hat, wie mir scheint, die angeführte Substanz um so mehr Interesse gewonnen, da dieselbe möglicher Weise einen Beitrag zu der Entscheidung der Frage, wie das Atomgewicht des Silbers zu betrachten sei, liefern kann. Die Ansicht, dass das Atomgewicht des Silbers vermindert werden müsse, hat durch die Entdeckung der Silberoxyduls durch Wöhler an Wahrscheinlichkeit verloren, welches, wenn das Silberoxyd $2\,Ag + O$ wäre, aus $4\,Ag + O$ bestehen müsste, ein so ungewöhnliches Verhältniss, dass dasselbe einzig und allein nur im Phosphoroxyd seine Analogie findet. Ferner wissen wir, dass die Salze des Silberoxyds und Natrons isomorph sind, und wir sehen das Superoxyd vom Natrium als zusammengesetzt an $= 2\,Na + 3\,O$; es wäre deswegen nicht unwahrscheinlich, dass das Silbersuperoxyd diesem analog zusammengesetzt sei.

Für die Bereitung dieses Superoxyds habe ich mich sowohl einer galvanischen Säule von 60 bis 70 Plattenpaaren bedient (die Platten hatten 1½ Zoll im Durchmesser), als auch eines Trogapparats nach Grove's Construction. Mit dem erstern Apparate erhielt ich das Superoxyd deutlicher krystallisirt, aber nicht so schnell wie bei Anwendung des letztern. Zu Anfang der Operation schien sich der Sauerstoff des einen Theiles Silber fast ganz mit einem andern Theile zu verbinden; aber je länger die Operation fortgesetzt wurde, desto mehr Silber und desto weniger Superoxyd wurde erhalten. Sauerstoffgas entwickelte sich sogleich, wahrscheinlich sowohl aus dem Silberoxyd wie aus der Salpetersäure.

Um den sich entwickelnden Sauerstoff ableiten zu können, wandte ich ein gebogenes, etwas dickes Glasrohr an, welches an seiner nach oben gekehrten Seite der Biegung mit einem kleineren offenen Rohre versehen war. Durch die Oeffnung dieses Rohres ging das Sauerstoffgas fort, und durch dieselbe Oeffnung wurde die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds hineingegossen. Unten war das gebogene Rohr an beiden Enden mit

Korkpfropfen verschlossen, durch welche die mit der Säule communicirenden Drähte hindurchgeleitet wurden. Diese Drähte waren oben in der Biegung des Rohres so nahe zusammengeführt, als es thunlich war, ohne dass das Silber und das Silbersuperoxyd sich mit einander mischten. Dieses letztere löste sich leichter von seinem Drahte ab als das Silber von dem seinigen, weswegen der Draht des Superoxyds bei seiner ursprünglichen Höhe in dem Rohr konnte beibehalten werden, während des Silbers Draht allmählig musste heruntergezogen werden, da sonst das Silber bis zur Biegung des Rohres hinaufsteigen und sich mit dem Superoxyd vermischen würde. Die Silberlösung muss concentrirt sein, sonst zersetzt sie sich fast nur in Sauerstoffgas und metallisches Silber.

Zur Ausführung der Analyse habe ich mich einer kleinen Glaskugel, die 3 bis 4 Grammen schwer war, bedient, und in dieselbe das ausgewaschene Silbersuperoxyd hineingebracht. Bei der Erhitzung ging ein Theil des Sauerstoffes leicht fort und hinterliess Silberoxyd, welches erst bei einer höhern Temperatur sich in Sauerstoff und Silber zersetzte. Die ganze Quantität des aus 1,70 Gr. sich entwickelnden Sauerstoffes betrug 0,217 Gr., welches in Procenten ausmacht:

	Gefunden.	Berechnet.	Atome.
Silber	87,23	87,11	1
Sauerstoff	12,77	12,89	2,

woraus man ersieht, dass das Silbersuperoxyd doppelt so viel Sauerstoff enthält als das Oxyd.

Das Sibersuperoxyd ist schwarzgrau, spröde, und krystallisirt in regulären Octaëdern, welche sich gleichwie um eine gemeinschaftliche Axe zusammenhäufen, so dass die vereinigte Masse das Aussehen von Prismen besitzt. Dasselbe wird nicht durch Wasser zersetzt bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft. Zufälligerweise verdunstete einmal das über den Krystallen des Superoxyds befindliche Wasser; dieselben hatten ihren Glanz unverändert beibehalten. Das Silbersuperoxyd detonirt, wenn es mit Schwefel oder Phosphor gemengt und geschlagen wird. Es löst sich unter Entwickelung von Sauerstoffgas in den meisten Säuren auf; aus der Chlorwasserstoffsäure entwickelt es Chlor.

Schliesslich will ich noch anführen, dass Ritter erwähnt, auch das braune Bleisuperoxyd bilde sich ganz auf dieselbe Weise

wie das Silbersuperoxyd, durch Einwirkung des galvanischen Stromes, eine Sache, welche in Vergessenheit gerathen zu sein scheint, wenigstens in die neueren Werke über Chemie nicht aufgenommen worden ist.

XXIV.

Ueber das Bitterwasser von Friedrichshall.

Von

H. Ch. Creuzburg.

Einleitende Bemerkung. Die Soole der Saline Friedrichshall im Herzogthum S.-Meiningen, ohnweit Hildburghausen und Coburg, ist von mir bereits im Jahre 1837 einer Analyse unterworfen worden, und ich habe die Beschreibung dieser analytischen Arbeit — wie sich manche der Leser erinnern werden — in diesem Journale ausführlich mitgetheilt, und zwar in des 13. Bandes 6. Heft, S. 321 — 351.

Laut Analyse-Resultat enthält diese Soole eine aussergewöhnlich grosse Menge schwefelsauren Natrons und schwefelsaurer und salzsaurer Bittererde. Die Saline Friedrichshall ist bekanntlich auch in früherer Zeit (als man Glaubersalz und Bittersalz noch selten künstlich darstellte) ein Hauptbezugsort für die ebengenannten Salze gewesen. Es ist daher zu bewundern, dass man nicht schon früher auf den Gedanken kam, die an Medicinalsalzen so reichhaltige Soole von Friedrichshall an sich als ein heilkräftiges Wasser innerlich und äusserlich anzuwenden.

Es gereicht mir nun um so mehr zur Freude, mittheilen zu können, dass das Resultat meiner Analyse der Friedrichshaller Soole nicht unbemerkt geblieben und vorzugsweise von dem ärztlichen Publicum mit besonderer Aufmerksamkeit entgegengenommen worden ist.

Die Soole von Friedrichshall soll, als erprobt heilkräftiges Bitterwasser, in den Handel gebracht werden.

Es wurde diese Soole von verschiedenen Aerzten einer ernstlichen, jahrelangen, sehr vielfältigen Prüfung unterworfen, um nicht allein die innere Wirkung derselben auf den menschlichen Organismus überhaupt (bei Symptomen, wo Bitterwasser indicirt

ist), sondern auch um den Concentrationsgrad auszumitteln, bei welchem das Soolwasser in Absicht auf Wirkung bei gleicher Dosis dem Püllnaer Bitterwasser am nächsten kommt. Es darf nämlich zu bemerken nicht unterlassen werden, dass die Friedrichshaller Soole, so wie sie aus der Quelle kommt, an sich zum Zweck der Versendung zu schwach ist. Darum konnte eine Gradirung der Soole bis zu einem gewissen Concentrationsgrad nicht umgangen werden, um Gehalt und Wirkung derselben möglichst mit dem Püllnaer Bitterwasser in Uebereinstimmung und der wirksamen Theile möglichst viele in einen engen Raum zusammen zu bringen, endlich aber auch nebenbei eine grössere Haltbarkeit des Wassers zu erzielen.

Ich schliesse diese Einleitung mit dem Bemerken, dass Herr Dr. Bartenstein in Hildburghausen sich in medicinischer Hinsicht um die Sache des Friedrichshaller Bitterwassers besondere Verdienste erworben hat, und dass das ärztliche Untersuchungsresultat desselben in diesem Betreff in Kurzem dem Publicum werde vorgelegt werden.

Nach diesen Präliminarien, die ich für nöthig erachtete, beabsichtige ich für meinen Theil, *in chemischer Hinsicht über das Resultat der nöthig gewordenen neuen Untersuchung der starken Friedrichshaller Soole, wie dieselbe unter dem Namen „Friedrichshaller Bitterwasser" mit den böhmischen Bitterwässern in Reihe und Glied zu treten und zum Wohle der Menschheit versendet zu werden bestimmt ist, die nöthigen Mittheilungen zu machen.*

Physikalische Eigenschaften des Friedrichshaller Bitterwassers. Das Friedrichshaller Bitterwasser ist hell und klar und so wenig gefärbt, dass man eine Färbung desselben kaum bemerkt.

Dasselbe ist sehr haltbar, und zwar in dem Grade, dass es auch in angebrochenen Flaschen lange stehen kann, ohne einer nachtheiligen qualitativen Veränderung ausgesetzt zu sein. Dasselbe kann Monate lang in offenen Gefässen an der Luft stehen, ohne dass es einen Bodensatz absetzt oder einen hepatischen Geruch und Geschmack annimmt.

Der Geschmack dieses Bitterwassers ist stark salzig mit bitterlichem Nebengeschmack, dem bekannten Püllnaer Wasser überhaupt ähnlich.

Das Friedrichshaller Bitterwasser hat endlich ein specifisches Gewicht, welches bei + 10° R. = 1,022 ist.

Chemischer Gehalt des Friedrichshaller Bitterwassers. Ein Civilpfund des Friedrichshaller Bitterwassers verdunstet, hinterlässt, scharf getrocknet, einen 217½ Gran schweren Rückstand fixer Bestandtheile.

Die Zerlegung dieses Rückstandes in seine einzelnen Bestandtheile geschah in der Hauptsache nach dem Verfahren, welches in meiner eingangserwähnten früheren Analyse a. a. O. speciell beschrieben ist, und indem ich mich auf diese frühere Arbeit berufe, glaube ich eine Beschreibung dieser neuen Untersuchung unterlassen zu dürfen, weil ich in diesem Betreff nur schon Gesagtes wiederholen müssen würde. Ich schreite daher sogleich zur Aufführung des Analysenresultates.

Es enthalten 16 Unzen Friedrichshaller Bitterwassers:

schwefelsaures Natron .	65,956 Gran,
schwefelsaure Bittererde	35,522 -
salzsaure Bittererde . .	37,634 -
salzsaures Natron . . .	69,899 -
- Kali . . .	0,861 -
- Manganoxydul .	0,041 -
salzsaure Thonerde . .	0,637 -
schwefelsauren Kalk . .	1,859 -
kohlensauren - . .	2,470 -
kohlensaure Bittererde .	0,745 -
hydrojodsaures Natron .	0,161 -
hydrobromsaure Bittererde	Spur
kohlensaures Manganoxydul	0,023 -
Kieselerde	0,652 -
quellsaure Verbindungen .	0,716 -
organische Substanz . .	0,350 -
	217,526 Gran.

Ueberblicken wir vorstehendes Zerlegungsresultat, so finden wir u. A., dass der Gehalt unseres Wassers an Bittererdesalzen nicht unbedeutend ist, nämlich an schwefelsaurer, salzsaurer und kohlensaurer Bittererde zusammen 73⅞ Gran in 16 Unzen beträgt. Wenn nun ein verhältnissmässig grosser Gehalt an Bittererdesalzen einem Wasser den Typus eines *Bitter*wassers aufzu-

drücken geeignet ist, so darf wohl unser hier untersuchtes Wasser mit Recht auf den Charakter eines *Bitterwassers* Anspruch machen, und die gewählte Bezeichnung wäre gerechtfertigt. Stellen wir Vergleichungen an, wie sich die Zahlen der entsprechenden Bestandtheile in der concentrirten Soole gegen jene der reinen Soole verhalten müssten, so finden wir bei verschiedenen Bestandtheilen merkliche Gewichtsdifferenzen. Der Gehalt der starken Soole an schwefelsaurem Kalk und kohlensaurem Kalk ist verhältnissmässig geringer als in der reinen Soole; dieser Umstand war aber vorauszusehen, da sich beim Gradiren ein Theil Gips und kohlensaurer Kalk an den Dornen als Dornstein absetzt. Was die Differenzen bei einigen anderen Bestandtheilen betrifft, so sind dieselben ganz unbedeutend, zumeist als Beobachtungsfehler zu betrachten, und ich möchte in diesem Betreff die neuere Analyse als der Wahrheit am nächsten kommend erachtet wissen, und dieses zwar besonders in Bezug auf das Manganchlorür. Ich füge noch hinzu, dass die Soole durch die Gradirung ihre Kohlensäure nicht gänzlich verloren hat, dass ich aber den noch vorhandenen geringen Antheil an kohlensaurem Gas zu bestimmen nicht für nöthig erachtet habe, da in der reinen Soole nicht mehr als 3 Cubikzoll dieses Gases enthalten sind. In Bezug auf das in meiner ersten Analyse aufgeführte Brommagnesium bemerke ich, dass es mir diesesmal nicht hatte glücken wollen, einen wägbaren Gehalt an Brom abzuscheiden.

Ich habe nun, nachdem ich als Chemiker meine Schuldigkeit gethan und den Gegenstand, welcher als „*Bitterwasser*“ seinen Rang unter den werthvolleren Mineralwässern einnehmen soll, bezüglich der Eigenschaft als *solches* (Bitterwasser) zu rechtfertigen versucht habe, nichts weiter zu sagen, als unserem nunmehrigen neuen Bitterwasser jene allgemeine Theilnahme und Anerkennung zu wünschen, die es zu verdienen scheint, und überlasse in diesem Betreff die Entscheidung unseren Heilkünstlern; *sie* sind berufen, das Schicksal des Objectes zu entscheiden.

XXV.

Wirkung des flüssigen Ammoniaks auf mehrere chromsaure Verbindungen aus der Magnesia-Gruppe.

Von

***Malaguti* u. *Sarzeaux*.**

(*Compt. rend. XVII. No.* 18. 30. *Oct.* 1843.)

Wenn man das flüssige Ammoniak auf neutrale schwefelsaure Salze der Magnesia-Gruppe, deren Oxyde leicht auflöslich sind in diesem Reagens, einwirken lässt, so erhält man, wie man weiss, Producte, welche Ammoniak in zwei verschiedenen Zuständen enthalten.

Bis jetzt hat man es nicht versucht, entsprechende chromsaure Verbindungen zu erhalten, aus der Ursache vielleicht, weil neutrale chromsaure Metalloxyde nicht existiren, mit welchen man hätte operiren müssen.

Die Verfasser haben geglaubt, dass man zu diesem Resultate gelangen könnte, wenn man basisch-chromsaure Verbindungen anwendete; denn da der Ueberschuss der Basis durch das Ammoniak entfernt wird, so müsste man sich in derselben Lage befinden, als wenn man mit neutralen chromsauren Salzen operirte, unbeschadet der Bildung von metallischen Oxy-Ammoniüren.

Das Raisonnement der Verfasser wurde durch die Erfahrung bestätigt.

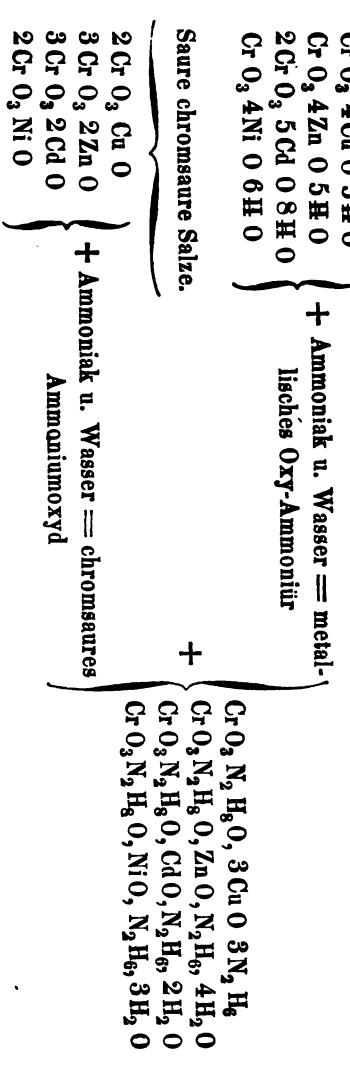
Hinsichtlich der Einwirkung des Ammoniaks auf die sauren chromsauren Salze glaubten die Verfasser Doppelsalze erhalten zu müssen; aber, ihrer Erwartung entgegen, hat ihnen der Versuch gezeigt, dass das Resultat dasselbe ist, als wenn man basisch-chromsaure Verbindungen anwendet, mit Ausnahme der Bildung des chromsauren Ammoniaks anstatt des metallischen Oxy-Ammoniürs.

Die Resultate, welche wir erhalten haben, können kurz auf folgende Weise zusammengefasst werden:

Die sauren und basisch-chromsauren Verbindungen gewisser Oxyde aus der Magnesia-Gruppe, der Einwirkung des flüssigen Ammoniaks unterworfen, geben Producte, analog denjenigen, welche man erhält bei derselben Einwirkung auf die neutralen schwefelsauren Verbindungen dieser Oxyde, nämlich ein chrom-

es Ammoniak, verbunden mit dem Metalloxyd, mit Ammoniak gewöhnlich mit Wasser. Die accessorischen Producte sind: metallisches Oxy-Ammoniür, in dem Falle, wenn basisch-msaure Salze, und ein gewöhnliches chromsaures Ammo-, wenn saure chromsaure Salze angewandt worden sind.

Diese Annahme entspringt ganz natürlich aus den in der fol-len Tafel mit Formeln bezeichneten Resultaten:



XXVI.

Ueber die Resultate der Brodgährung und über den nährenden Werth des Brodes und Mehles verschiedener Länder.

Von

Robert D. Thomson.

(*The Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag., September* 1843. *p.* 321.)

Es sind mehrere Jahre vergangen, seit der Verfasser zuerst seine Aufmerksamkeit auf die vergleichenden chemischen und medicinischen Werthe von gegohrenem und ungegohrenem Brode als Nahrungsmittel gerichtet hat. Die gewöhnliche Ansicht, welche dem ersteren den Vorzug gab, schien nicht auf feste Daten gegründet zu sein, und es wurde daher als wünschenswerth betrachtet, dass in Bezug auf einen Gegenstand von solcher Wichtigkeit für die Ernährung des Menschen die Gründe für eine solche Meinung einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen werden sollten. Da es mir nach der Theorie nicht einleuchtend schien, dass das Mehl durch die Zerstörung eines seiner wichtigen Stoffe gesünder werden sollte, oder dass die blasige Beschaffenheit des Brodes blos durch den Process der Gährung bewirkt werden könnte, so unternahm ich die Arbeit.

Wenn ein Stück Teig in die Hand genommen wird, so fühlt er sich, da er anhangend und fest zusammengepresst ist, schwer an, und wenn er in dem rohen Zustande verschluckt würde, so wäre er für die meisten Individuen unverdaulich. Diess würde herrühren von seiner compacten Beschaffenheit und der Abwesenheit der Auflockerung seiner Theilchen, welche der erste Anfang zur Verdauung ist. Würde aber derselbe Teig lange genug der hohen Temperatur eines Backofens (450° F.) unterworfen, so würde sich sein Verhältniss zu den Verdauungskräften des Magens verändern, weil das Wasser ausgetrieben würde, von dem seine Zähigkeit herrührt, und das einzige Hinderniss entfernt wäre, welches seiner völligen Zertheilung und der darauf folgenden Unterwerfung unter die Wirkung der auflösenden Kräfte des thierischen Systems im Wege steht. Diese Ansicht wird unterstützt durch die Form, in der das Mehl der verschiedenen Getreide-

arten als Nahrungsmittel von den verschiedenen Nationen angewandt wird. Die Bauern in Schottland brauchen Gerstenbrod, Haferkuchen, Erbsenbrod oder ein Gemenge von Erbsen- und Gerstenbrod und auch Kartoffelbrod, mit Mehl gemengt, alle im ungegohrenen Zustande, sehr allgemein, ohne dass sie der Gesundheit nachtheilig sind. Bei solchen Erfahrungen, die wir täglich machen können, ist die Bemerkung beinahe überflüssig, dass der Jude nicht an Verdauungsschwäche leidet, wenn er während seines Pascha's statt seines gewöhnlichen gesäuerten Brodes ungesäuerte Kuchen isst; dass ferner Zwiebacke, die selbst dem Kranken gestattet sind, wenn gesäuertes Brod als nicht verdaulich für ihn betrachtet wird, angewandt werden, und dass die Bewohner der nördlichen Theile von Indien und Afghanistan sehr allgemein ungegohrene Kuchen essen, die mit den schottischen Broden (*scones*) Aehnlichkeit haben.

Da diess nun ein hinreichender Beweis dafür ist, dass ungegohrenes Brod der Gesundheit zusagt, so ist es von Wichtigkeit, zu wissen, in welcher Hinsicht es sich vom gegohrenen Brode unterscheidet. Da das Brodbacken ein chemischer Process ist, so können wir auch nur von der Chemie eine Auflösung dieser Frage erwarten. Bei der Erzeugung des gegohrenen Brodes wird eine gewisse Menge von Mehl, Wasser und Gährungsmittel mit einander gemengt und in einen Teig verwandelt, welchen man einige Zeit auf Kosten des Zuckers von dem Mehle gähren lässt. Darauf wird die Masse in einem Backofen einer hohen Temperatur ausgesetzt, welche der Gährung ein Ziel setzt, die aus dem zersetzten Zucker entstehende Kohlensäure, so wie die in dem Brode enthaltene Luft ausdehnt, und den Alkohol, der sich gebildet hat, so wie alles Wasser austreibt, welches durch die angewandte Hitze ausgetrieben werden kann. Der Verfasser glaubt, dass das durch diesen Process erhaltene Resultat blos die Ausdehnung der Theilchen ist, aus denen das Brod besteht, so dass die Masse durch die vorbereitenden Verdauungsorgane leichter zertheilt werden kann. Da aber dieser Zweck auf Kosten der Unversehrtheit des Mehles erreicht wird, so ist es von Interesse, zu wissen, wie hoch sich der bei dem Processe entstehende Verlust beläuft. Um diess zu bestimmen, hat der Verfasser vergleichende Versuche nach einem grossen Maassstabe mit gegohrenem und ungegohrenem Brode angestellt. Das letztere wurde durch Kohlen-

säure, die auf chemischem Wege in dem Teige erzeugt worden war, zum Aufschwellen gebracht. Um aber Alles mehr verständlich zu machen, will ich Erläuterungen vorausschicken.

Henry von Manchester machte gegen Ende des vorigen Jahrhunderts den Vorschlag, Teig mit kohlensaurem Natron und Salzsäure zu mengen, so dass nach Art der gewöhnlichen Wirkung der Gährung Kohlensäure entwickelt wird. Jedoch war dabei der Vortheil, dass die Unversehrtheit des Teiges erhalten wurde, und dass die Elemente des gemeinen Küchensalzes, welche als Gewürz des Brodes erforderlich sind, auf diese Weise hineingebracht wurden und sich das Salz in dem Teige bildete. Dr. Hugh Colquhoun brachte, wie man glaubt, diess zuerst im Jahre 1826 in Ausführung und stellte über die Brodbereitung zahlreiche Versuche an *). Aus dem Resultate mehrerer Versuche, die auf des Verfassers Wunsch angestellt wurden, ergiebt sich, dass das Mehl bei der Gährung im Durchschnitte einen grossen Verlust erleidet. In Vergleich mit dem durch kohlensaures Natron und Salzsäure zum Gehen gebrachten Brode findet in dem Sacke Mehl ein Verlust von 30 Pfund 13 Unzen statt. Nun würde aber ein Sack Mehl in runden Zahlen 107 Laibe von ungegohrenem Brode und blos 100 von gegohrenem von demselben Gewichte geben. Hieraus erhellt, dass nach dem gewöhnlichen Verfahren beim Backen vermittelst Gährung in dem Sacke Mehl 7 Brode oder 6½ Procent Mehl in die Luft aufsteigen und verloren gehen **). Es ergiebt sich jetzt aus der Betrachtung über das Resultat dieses Versuches eine wichtige Frage, ob nämlich der Verlust gänzlich durch die Zersetzung des Zuckers bewirkt, oder ob irgend ein anderer Grundstoff des Mehles dabei angegriffen wird.

Aus einem Mittel von 8 Analysen, die Vauquelin mit Weizenmehl aus verschiedenen Ländern Europa's angestellt hat, ergiebt sich, dass die Menge des in dem Mehle enthaltenen Zuckers 5,61 Procent beträgt. Es ist aber einleuchtend, dass,

*) *Annals of Philosophy, T. XII.*

**) In Folge dieser und anderer von dem Verfasser angeführter Thatsachen ist das Brodbereiten ohne Ferment in vielen Vereinen in England eingeführt worden, und es hat sich, wie er glaubt, dabei ergeben, dass er die Ersparniss nicht überschätzt hat, die nach den obigen Versuchen gegen ein Funfzehntheil betragen würde.

da die durch das Backen verloren gegangene Menge diesen Betrag fast um 1 Procent überstieg, der Verlust nicht durch die Entfernung des fertig gebildeten Zuckers des Mehles erklärt werden kann. Wir müssen diesen Mehrverlust entweder der Umwandlung eines Theiles des Gummi's von dem Mehle in Zucker und der Zersetzung des letztern vermittelst des Ferments zuschreiben, oder wir müssen ihn der Einwirkung des Ferments auf einen andern Grundstoff des Mehles beilegen, und wenn wir annehmen, dass während der Brodgährung Ferment erzeugt wird, so würde dann der Schluss unvermeidlich sein, dass ein anderer Stoff des Mehles ausser dem Zucker oder Gummi angegriffen worden ist. Denn Liebig hat die Thatsache gut erläutert, dass, wenn Hefe zur Würze zugesetzt wird, sich auf Kosten des Klebers Ferment bildet, während sich der Zucker in Alkohol und Kohlensäure zersetzt. Nun können wir bei der Brodgährung, welche der Gährung der Würze ganz ähnlich ist, natürlich erwarten, dass der Kleber des Mehles angegriffen werden würde, um wieder Ferment zu erzeugen.

Es ist dem Verfasser gelungen, ein gesundes und schmackhaftes Brod durch Anwendung von Ammoniakalaun und kohlensaurem Ammoniak oder Natron als Ersatz für das Ferment zu erhalten. Bei diesem Processe wird der Alaun durch die Hitze zerstört, das Brod ist blasig und weiss, und geht nach dem Urtheile der Bäcker so gut wie mit Ferment bereitetes Brod. Es ist einleuchtend, dass keine der zugesetzten Ingredienzen die Unversehrtheit der Bestandtheile des Mehles afficiren kann, was bei der Brodbereitung nach dem gewöhnlichen Gährungsverfahren, wie gezeigt worden ist, sogar vielleicht mit den stickstoffhaltigen Bestandtheilen geschehen mag. Der Nachtheil einer solchen Verschlechterung ist einleuchtend genug, wenn wir diese Stoffe als die Ursache der Nahrhaftigkeit des Mehles betrachten.

Der erste Chemiker, welcher Mehl mit einigem Erfolge untersuchte, war Beccaria von Bologna, welcher seine Versuche in einer Schrift der Academie dieser Stadt im Jahre 1742 umständlich auseinandersetzte. „Wenn man sich kennen zu lernen sucht, bemerkt er, so erfüllt man nur die Verpflichtung, welche das Orakel des Apollo einem Jeden auferlegt, sich kennen zu lernen; denn wenn wir den geistigen und unsterblichen Theil unseres Wesens ausnehmen und blos unseren Körper in Betracht

ziehen, so ist es nicht zu läugnen, dass wir aus denselben Substanzen bestehen, die zu unserer Nahrung dienen.“ Aus seinen folgenden Bemerkungen erhellt, dass er den Kleber des Mehles wesentlich als eine thierische, und die Stärke als eine vegetabilische Substanz betrachtete; „denn, sagt er, bei der Destillation giebt der Kleber Stoffe, die mit denen aller Thiere Aehnlichkeit haben, während das Stärkemehl denen aller Pflanzen ähnliche Producte giebt.“ Wir haben daher in den scharfsinnigen Bemerkungen Beccaria's den Ursprung der gegenwärtigen Ansicht, dass die Thiere hauptsächlich aus dem Kleber oder Eiweissstoffe der Pflanzen bestehen. Die mechanische Methode der Analyse, welche der italiänische Chemiker entdeckte, ist die Basis unseres gegenwärtigen Verfahrens und sie bietet ohne Zweifel die einzige Probe dar, welche wir von dem verhältnissmässigen Werthe des Mehles als eines Backmaterials mit Anwendung von Ferment besitzen. Sie setzt uns aber von dem absoluten Nährungswerthe des Mehles nicht in Kenntniss. Die richtigste Methode, diesen Zweck zu erreichen, ist die, dass wir die Menge des Stickstoffes in dem Mehle bestimmen, indem wir diesen einfachen Stoff in Ammoniak verwandeln und mit Platinchlorid fällen. Um bei den folgenden Analysen den verhältnissmässigen Werth verschiedener Arten von Brod und Mehl zu bestimmen, ist dieses Verfahren angewandt worden, und die nährenden Stoffe sind nach der Annahme berechnet worden, dass sie nach Dumas im Durchschnitte 16 Procent Stickstoff enthielten.

I. Naumburger Schwarzbrod. Die Stadt Naumburg liegt in dem südlichen Theile von Preussen an der Saale, in der Nähe einer fruchtbaren Gegend. Das Exemplar erhielt der Verfasser in dem Preussischen Hofe am 17. August 1842, und da die Ernte erst anfing, so war das Mehl, aus dem es gebacken wurde, aller Wahrscheinlichkeit nach vom Jahre 1841. Dieselbe Bemerkung lässt sich auf alle deutsche Exemplare anwenden. 10 Gr. wurden gepulvert, bei 212° F. getrocknet, und gaben beim Erhitzen mit einem Gemenge von Kalk und Natron, nach dem Fällen des gebildeten Ammoniaks durch Platinchlorid, dem Waschen und Glühen, 1,80 Gr. Platin = 0,2639 Gr. Stickstoff.

II. Dresdener Weissbrod aus der Stadt Rom, das den 21. August 1842 gekauft worden war, wahrscheinlich von dem

ahre 1841. 10 Gr. gaben 1,57 Gr. Platin = 0,2289 Gr. tickstoff.

III. Berliner Weissbrod, gekauft den 22. August 1842 in er Stadt Rom. 10 Gr. gaben 1,56 Gr. Platin = 0,2275 Gr. tickstoff.

IV. Mehl von Canada, wahrscheinlich von 1842. Dieselbe emerkung lässt sich auf die folgenden Exemplare anwenden. ,9 Gr. gaben 1,5 Gr. Platin = 0,221 Gr. Stickstoff.

V. Mehl aus Essex. 9,1 Gr. gaben 1,3 Gr. Platin = ,2175 Gr. Stickstoff.

VI. Glasgower, nicht durch Ferment bereitetes Brod, zum ehen gebracht durch Salzsäure und Soda. 10 Gr. gaben 1,47 Gr. latin = 0,21437 Gr. Stickstoff.

VII. Lothian-Mehl. 10 Gr. gaben 1,35 Gr. Platin = ,1968 Gr. Stickstoff.

VIII. Mehl aus den Vereinigten Staaten. 10 Gr. gaben ,25 Gr. Platin = 0,182 Gr. Stickstoff.

Nach diesem Versuche schien das Mehl aus den Vereinigten taaten sehr tief auf der Scala zu stehen. Das Mehl wurde aher nach der mechanischen Methode analysirt und folgendes esultat erhalten. Die angewandte Menge betrug 3 Unzen.

		Gr.	Procente.
Stärkemehl		902,00	68,73
Kleber	Faserstoff . . 116,80	130,40	9,93
	Käsestoff . . 5,27		
	Kleberöl . . 3,04		
	Verlust (Wasser) . 5,29		
Eiweissstoff		14,00	1,06
Gummi		60,40	4,60
Zucker		16,30	1,24
Wasser		189,40	14,44
	3 Unzen =	1312,50	100,00.

Bei dem ersten Versuche zeigte das erhaltene Platin die nwesenheit von 11,37 Procent stickstoffhaltiger Stoffe an, und ei dem mechanischen Verfahren war der Betrag 10,99, was dem rsteren sehr nahe kommt. Bei der letzteren Analyse wurden lle Producte bei 212° getrocknet, bis sie aufhörten, einen Gerichtsverlust zu erleiden.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der vorhergehenden Analysen zusammengefasst, so dass sie den verhältnissmässigen Werth jedes Exemplars angiebt. Die erste Columne giebt den Betrag von stickstoffhaltigen Stoffen, die in jedem enthalten sind, und die zweite Columne stellt ihre äquivalenten Werthe in der Scala der Nahrhaftigkeit dar.

	Stickstoffhaltige Stoffe nach Procenten.	*Aequivalente.*
1) Naumburger Brod	16,49	100,00
2) Dresdener Brod	14,30	115,31
3) Berliner Brod	14,21	116,04
4) Mehl aus Canada	13,81	117,23
5) Mehl aus Essex	13,59	121,33
6) Glasgower ohne Ferment bereitetes Brod	13,39	123,15
7) Lothian-Mehl	12,30	134,06
8) Mehl aus den Vereinigten Staaten	11,37	145,03
Desgleichen durch mechanische Analyse	10,99	150,00.

Diese Tabelle zeigt, dass das Mehl aus Deutschland und Canada den meisten Nahrungsstoff enthält, und dass das Mehl aus Essex nur wenig tiefer auf der Scala steht. Man muss sich indessen erinnern, dass dieses Resultat nicht in Uebereinstimmung mit der Meinung der Bäcker in Bezug auf die Fähigkeit des Mehles, gutes Brod daraus zu bereiten, sein kann, weil es einen andern Stoff, den Eiweissstoff, aufnimmt, welcher bei Beurtheilung der Bäcker übergangen wird. Es ist daher recht wohl möglich, dass das am tiefsten in der Tabelle stehende Exemplar dem Zwecke des Bäckers eben so gut oder noch besser entsprechen mag als die, welche über ihm stehen. Aber das Verfahren, den verhältnissmässigen Werth des Mehles durch Berechnung des Stickstoffes zu bestimmen, kann uns sowohl für den Handel als für die Oekonomie nützliche Data liefern *).

*) Das Resultat von Sir H. Davy in Bezug auf die Menge des in dem britischen Mehle enthaltenen Klebers ist zuweilen fast doppelt so gross als die in der Tabelle angegebenen Zahlen. Diess kann vielleicht seinem Verfahren, den Kleber zu trocknen, zugeschrieben werden.

XXVII.

Analyse des Roggens und der Weizenkleie.

Von

M. Fürstenberg.

Unter den Steinen und Concrementen von Thieren, mit deren ntersuchung ich mich eine Zeitlang ausschliesslich beschäftigte, ogen die Magen- und Darmsteine vom Pferde durch ihre beächtliche Grösse meine Aufmerksamkeit auf sich.

Die als Ursache ihrer Entstehung beschuldigte Kleienfütteung veranlasste mich, die Bestandtheile der Weizenkleie und, i Ermangelung von Roggenkleie, die des Roggens zu unterchen, deren Resultate ich mir erlaube, hierdurch der Oeffentchkeit zu übergeben.

Die Weizenkleie, deren ich mich bediente, war mir als eine on sehr guter Qualität übergeben worden und von vorjährigem Veizen, der Roggen hingegen von diesem Jahre und in der ächsten Umgegend von Berlin gewachsen. Was nun die Ergebisse der Analysen betrifft, so weichen sie von den mir zu Gesicht ekommenen durch die fehlenden Zuckergehalte ab. Ich konnte ei meinen Untersuchungen, die ich sogleich auf Zucker anstellte, hne erst Wärme angewandt zu haben, keine Reaction auf ucker wahrnehmen; auch haben Untersuchungen, die über iesen Gegenstand in Mitscherlich's Laboratorium angestellt urden, dasselbe Resultat ergeben.

Die Untersuchung geschah nach der von Trommer vorgechlagenen Methode.

Ebenfalls fand ich, dass das in den unten folgenden Analysen ngegebene Dextrin, sowohl in seinem optischen als chemischen erhalten, ganz dem aus Amylum durch Einwirkung von Säuren der Diastase erhaltenen gleich sei; es polarisirt, wie jenes, das icht nach rechts und liefert, mit Salpetersäure behandelt, Oxalsäure. Gegen schwefelsaures Kupferoxyd und kaustisches Kali erhält es sich anders als der Zucker, indem es nicht das Kupferoxyd reducirt, sondern eine Verbindung mit letzterem eingeht, ie schön blaugefärbt erscheint und beim Erhitzen sich nicht verändert, wie letzteres Trommer auch schon angegeben hat.

Die Analysen, die ich nach der von Berzelius empfohlenen Methode anfertigte, lieferten folgende Resultate:

	Weizenkleie.		Roggen.
Amylum	22,62		65,32
Eiweiss	1,64		3,34
Dextrin	5,28		3,78
Kleber	10,84		3,96
Fett	2,82		1,92
Wasser	10,3		14,98
Hülsen 46,5		6,7	
diese enthielten:			
organische Bestandtheile	43,98		6,18
Chlorkalium	0,23		0,01
schwefelsaures Kali . .	0,24		—
phosphorsaure Magnesia	0,93		0,39
kohlensauren Kalk . .	0,37		—
Kieselsäure	0,75		0,12
Thonerde . { Spuren			—
Eisen . . { . .	—	Spuren	
	100,00		100,00.

XXVIII.

Chemisch-physiologische Untersuchung über die Flechten.

Von

W. Knop.

(Gött. gel. Anzeigen. 2. 3. Stück. 1844.)

Ueber die Flechten, sagt der Verfasser, sind schon früher manche Untersuchungen vorgenommen worden, die besonders auf die für technische oder medicinische Anwendungen merkwürdigen Arten dieser Familie, oder auf die aus ihnen dargestellten, als Farbmaterialien benutzten Stoffe gerichtet waren. Von nicht geringerem Interesse scheint es zu sein, eine möglichst grosse Anzahl von verschiedenen Flechten mit Rücksicht auf Pflanzenphysiologie zu untersuchen, indem man bei der Einfachheit der Organisation dieser Gewächse erwarten dürfte, weniger

Schwierigkeiten anzutreffen als bei höher organisirten, um dann aus den chemischen Eigenschaften der Vegetationsproducte und deren Umwandelungen auf die Bedeutung dieser für die Oekonomie der Gewächse Schlüsse ziehen zu können. Während der Verfasser mit einer aus solchem Gesichtspuncte unternommenen Untersuchung beschäftigt war, wurde ihm bekannt, dass auch zwei andere Chemiker, die Herren Heldt und Rochleder, denselben Gegenstand aufgefasst hatten, was Veranlassung gab, dass sich diese mit dem Verfasser vereinigten und in den ohnehin sich vielfach verzweigenden, ausgedehnten Gegenstand mit ihm theilten. Während jene Chemiker die Zersetzungsproducte der Lecanorsäure, die Flechtenfaser und mehrere einzelne Flechtenspecies zum Gegenstande ihrer Untersuchung machten *), beschäftigte sich der Verfasser zunächst mit dem Studium eines von ihm entdeckten, in den Flechten sehr allgemein vorkommenden und für ihre Physiologie ohne Zweifel sehr bedeutungsvollen Stoffes, der *Usninsäure*, so benannt nach der Gattung *Usnea*, in deren Species er ihn zuerst aufgefunden hatte.

Zur Darstellung der Usninsäure wandte der Verf. bisher an: *Usnea florida Hoffm.*, *U. hirta Hoffm.*, *U. plicata Fries*, für welche Formen sich keine merklichen Verschiedenheiten in Beziehung auf die Quantität dieses Stoffes herausstellten, wiewohl die Flechten zu verschiedenen Jahreszeiten und von verschiedenen Standorten gesammelt wurden. Die Flechten wurden geschnitten, mehrere Tage mit Aether bei gewöhnlicher Temperatur macerirt, der Aether abfiltrirt und bis auf einen geringen Rückstand abdestillirt, welcher, mit etwas Alkohol versetzt, beim Erkalten diesen Körper in feinen prismatischen Krystallen von schwefelgelber Farbe fallen lässt, die man durch Waschen mit heissem Alkohol rein erhalten kann.

Auf diese Weise erhält man die Usninsäure in prismatischen Krystallen von einer rein schwefelgelben Farbe. Die Krystalle bilden beim Reiben ein etwas blasseres Pulver, das sehr elektrisch ist; sie schmelzen bei 200° zu einer gelben durchsichtigen harzartigen Flüssigkeit, die beim Erstarren sich wiederum leicht zu Krystallen zusammenzieht. Bei erhöhter Temperatur zersetzt sie sich unter Entwickelung eines die Athmungsorgane heftig

*) Annal. der Chemie u. Pharm. B. XLVIII. S. 1.

angreifenden Dampfes, der leicht entzündlich ist und einen eigenthümlichen Geruch besitzt. Der Dampf setzt an kalte Körper unveränderte Krystalle von Usninsäure ab, die man bei zweckmässiger Vorrichtung in grösseren Krystallprismen und Blättern erhalten kann. Die Temperatur, wobei die Zersetzung eintritt, liegt nahe über dem Schmelzpuncte und fällt mit der Temperatur, bei welcher der Körper sich zersetzt, fast zusammen. Man erhält einen Rückstand einer sehr schwer verbrennlichen Kohle.

Gegen Wasser verhält sich die Usninsäure wie ein Harz, sie benetzt sich damit nicht. Gewöhnlicher Alkohol löst kalt kaum etwas davon auf, siedend so wenig, dass man die Krystalle ohne merklichen Verlust damit waschen kann. Von Aether wird sie bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwer und langsam aufgelöst, siedender Aether löst sie beträchtlich auf und setzt sie in durchsichtigen schwefelgelben zerbrechlichen Krystallen beim Erkalten ab. Erhält man diesen Körper auf irgend eine Weise, wie z. B. durch Zersetzung eines in Wasser löslichen Salzes desselben, in sehr feiner Vertheilung, so kann seine Farbe oft ganz weiss erscheinen; unter allen diesen Umständen nimmt er die schwefelgelbe Farbe wieder an, wenn man ihn in grösseren Krystallen durch Auflösen in Aether und Abdestilliren desselben zu erhalten sucht. In siedendem Terpentinöl löst er sich eben so wie in heissen fetten Oelen und krystallisirt beim Erkalten mit derselben Farbe wieder heraus. Demnach muss man die gelbe Farbe als der Usninsäure eigenthümlich betrachten, wie es auch die weitere Untersuchung der Salze bestätigt.

In concentrirten Auflösungen der ätzenden Alkalien löst sich die Usninsäure besonders leicht beim Erwärmen auf und bildet damit die Salze, die weiter unten beschrieben sind; aber bei Ueberschuss von Aetzkali haben diese Lösungen noch mehr, als die Salze an und für sich, die Neigung, sich an der Luft in eigenthümliche gefärbte Stoffe zu verwandeln. Eine concentrirte Aetzkalilauge verwandelt die Usninsäure bei Luftzutritt in einen Körper, der die Flüssigkeit tief carminroth färbt und durch Säuren aus dieser Lösung mit goldgelber Farbe gefällt wird. Schmilzt man diesen Niederschlag, so entweicht Wasser und es bleibt ein carminrother Farbstoff zurück, welcher von concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe gelöst wird. Was-

ser fällt ihn wieder mit gelber Farbe. Löst man den gelben Körper in verdünnter Kalilauge, so färbt er die Flüssigkeit wieder roth; Schwefelwasserstoff verändert ihn in dieser Lösung nicht.

Weitere Einwirkung von Kali bei Luftzutritt verändert diesen Körper noch mehr, man erhält beim Neutralisiren braune Niederschläge, die immer mehr dunkel ausfallen; endlich erhält man eine theerartige Masse, die zu einem schwarzen, klebenden Körper eintrocknet.

Wendet man Ammoniak an, so erhält man einen ganz ähnlichen Verlauf der Verwandelungen, nur gehen sie viel langsamer vor sich und man hat in der Auflösung stets Gemenge verschieden oxydirter Körper. Die Lösung nimmt endlich eine weinrothe Farbe an, die durch Schwefelwasserstoff nicht merklich verändert wird.

Das Verhalten der Säure zu kohlensauren Alkalien wurde benutzt, um die Salze, die sie bildet, darzustellen, und in Verbindung mit den durch die Verbrennungsanalyse gefundenen Zahlen die Formel und das Atomgewicht der Säure festzustellen.

Das *Kalisalz* erhält man, wenn die Säure völlig von den sie in den Flechten begleitenden Harzen frei ist, durch Kochen einer Lösung von kohlensaurem Kali im Ueberschuss mit der Säure. Da dieses Salz schwer löslich ist, so scheidet es sich beim Erkalten in seidenglänzenden Schuppen aus und kann durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden. Die Darstellung dieses Salzes gelingt überaus leicht, wenn die Säure rein war; hängen aber nur höchst geringe Mengen der erwähnten Harze an, so krystallisirt es viel schwerer, und da sich das Salz in Auflösung leicht oxydirt, so verliert man leicht die angewandte Substanz, indem die entstandenen Zersetzungsproducte die Krystallisation ebenfalls verhindern. Das so erhaltene Salz enthält Krystallwasser, verliert dieses sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur, und da es vermöge seiner schuppigen Beschaffenheit viel Wasser mechanisch einschliesst, so konnte der Wassergehalt nicht mit Sicherheit bestimmt werden.

0,457 des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen einen Rückstand von 0,074 kohlensaurem Kali = 0,0546 Kali = 11,05 Procent.

Das *Natronsalz* verhält sich dem Kalisalz sehr ähnlich, nur zersetzt es sich viel leichter; seine Auflösung setzt schon beim Sieden gelbe Flocken eines sauren Salzes ab.

Das *Ammoniaksalz* erhält man krystallisirt, wenn man in ein Gemenge von Usninsäure und absolutem Alkohol einen Strom Ammoniakgas leitet, durch freiwillige Krystallisation. Es zersetzt sich beim Sieden mit Wasser, indem dieses Ammoniak daraus aufnimmt. Uebergiesst man gepulverte Usninsäure mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, so nimmt sie Ammoniak daraus auf, die entstandene Verbindung ist in der Lösung von kohlensaurem Ammoniak unlöslich, aber sie löst sich nach dem Auswaschen desselben in Wasser auf. Beim Sieden in Wasser wird sie wie das obige Salz zerlegt. Bringt man Usninsäure unter ein Gefäss, unter welchem Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak verdampft, so nimmt sie gleichfalls Ammoniak auf und verliert dabei ihre gelbe Farbe; aber sie verändert sich in dieser trocknen Verbindung sehr langsam.

Von allen Salzen der Usninsäure ist das Kalisalz das beständigste; es eignet sich am besten, um die Erd- und Metalloxydsalze durch Wechselzersetzung darzustellen, indem man mit deren neutralen Salzlösungen die Lösung des Kalisalzes fällt. Diese Salze sind fast alle in Wasser unlöslich, sie scheiden sich daher sogleich in amorphen Flocken ab, die sich beim Erhitzen meistens in mikroskopische Krystallkörner zusammenziehen. Alkohol löst die wasserhaltigen leicht auf, Aether zieht einen Theil der Usninsäure aus.

Das *Barytsalz* ist unter diesen das ausgezeichnetste. Man erhält es durch Fällung einer Chlorbaryumlösung durch die Auflösung des Kalisalzes. Das anfangs amorph ausgeschiedene Salz verwandelt sich beim Erhitzen bis zum Sieden sogleich in blendend weisse Krystallschuppen.

Das auf diese Weise erhaltene Salz enthält Krystallwasser. Es verliert dieses eben so leicht wie das Kalisalz. Da man dieses Salz leicht rein erhalten kann, so wurden damit zwei Barytbestimmungen vorgenommen.

1) 0,296 dieses bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen und nachherigen Behandeln mit kohlensaurem Ammoniak einen Rückstand von 0,066 kohlensaurem Baryt = 17,32 Procent Baryt.

2) Auf dieselbe Weise bereitetes, aber noch ein Mal aus Alkohol krystallisirtes Salz wurde bei 100° getrocknet.

0,329 des trocknen Salzes gaben einen Rückstand von 0,074 kohlensaurem Baryt = 17,47 Procent.

Das getrocknete oder das aus starkem Alkohol ein Mal krystallisirte Barytsalz löst sich nicht wieder in Alkohol, wenn man es nicht zuvor längere Zeit mit Wasser digerirt, während welcher Zeit es aber in der Regel schon verändert wird und eine unreine Farbe annimmt. Die übrigen Salze dieser Säure mit den Erden sind viel weniger deutlich krystallinisch.

Die Salze der Metalloxyde erhält man auf ähnliche Weise, sie scheiden sich als amorphe Flocken aus, wenn man durch ihre neutralen Salze das Kalisalz fällt. Mit einem Ueberschusse des Fällungsmittels geben die meisten in heissem Wasser lösliche Verbindungen, die beim Erkalten wiederum flockige Niederschläge fallen lassen.

Das *Kupferoxydsalz* hat eine constante Zusammensetzung, wenn man einen Ueberschuss des Fällungsmittels vermeidet. Es erscheint als ein grasgrünes Pulver, welches sehr elektrisch ist. Das zur Bestimmung des Kupferoxyds angewandte wurde durch Fällung des Kalisalzes mit einer Auflösung von neutralem salpetersaurem Kupferoxyd erhalten.

0,461 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,047 Kupferoxyd = 10,2 Procent.

Eine zweite Bestimmung gab 10,28, eine dritte 10,43 Procent. Alle diese Salze werden leicht durch die starken und schwachen Säuren zersetzt, mit Ausnahme der Kohlensäure.

Mit Hülfe dieser vier Bestimmungen der Salze, vereint mit den durch die Elementaranalyse erhaltenen Zahlen, lässt sich die Formel für die Säure, so wie das Atomgewicht derselben feststellen.

Bei der Elementaranalyse wurde gegen das Ende der Verbrennung Sauerstoffgas über das Kupferoxyd geleitet, indem mehrfach wiederholte Analysen, auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd allein angestellt, nicht zu genügender Uebereinstimmung gebracht werden konnten, was theils in der Schwerverbrennlichkeit der Kohle, die die Säure hinterlässt, theils in der Sublimirbarkeit derselben seinen Grund hat.

I. 0,32 der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,14 Wasser und 0,748 Kohlensäure = 4,85 Procent Wasserstoff und 63,8 Kohle.

II. 0,358 auf dieselbe Weise getrocknete Substanz von einer zweiten Bereitung gaben 0,16 Wasser und 0,836 Kohlensäure = 4,95 Procent Wasserstoff und 63,76 Kohle.

III. 0,397 bei 100° getrocknetes Kupferoxydsalz gaben 0,832 Kohlensäure und 0,157 Wasser = 4,38 Procent Wasserstoff und 57,2 Procent Kohle. Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel der Säure:

38 Atome Kohlenstoff = 2854,56
34 - Wasserstoff = 212,16
14 - Sauerstoff = 1400
und das Atom der Usninsäure = 4467.

Berechnet man aus diesem Atomgewichte die procentische Zusammensetzung der Säure und der Salze, so erhält man durch folgenden Vergleich Zahlen, die mit den gefundenen zur Genüge übereinstimmen.

Für die Usninsäure:

	berechnet.	gefunden.
1) 38 At. Kohlenstoff	63,9	63,8
2)	63,9	63,76
1) 34 At. Wasserstoff	4,75	4,85
2)	4,75	4,95.

Für das Kupferoxydsalz:

		berechnet.	gefunden.
1 At. Kupferoxyd	= 495,7	10,0	10,2
38 - Kohlenstoff	= 2854,5	57,5	57,2
34 - Wasserstoff	= 212,2	4,3	4,38
14 - Sauerstoff	= 1400,0	28,2	
	4962	100,0.	

Für das Kalisalz:

		berechnet.	gefunden.
1 At. Kali	= 589,9	11,66	11,01
1 At. Säure	= 4467,0		
	5057.		

Für das Barytsalz:

		berechnet.	gefunden. I.	II.
1 At. Barytsalz	= 956,8	17,66	17,47	17,32
1 At. der Säure	= 4467,0			
	5424.			

Hieraus geht also hervor, dass die Zusammensetzung der eien Usninsäure sowohl, als die der an Basen gebundenen, durch e Formel $C_{38} H_{34} O_{14}$ ausgedrückt werden muss, wobei es allerngs ein auffallender und ungewöhnlicher Umstand ist, dass die ystallisirte Säure kein basisches, durch andere Säuren abscheidres Wasser zu enthalten scheint. Indessen ist es möglich, dass e dieses Wasseratom unter Umständen wirklich aufnehmen kann, ss sie es aber bei ihrer schwach sauren Natur eben so leicht hren lässt wie die anderen Basen. Nimmt man in der krystalirten Säure einen Wassergehalt an, der bei der Vereinigung it den oben genannten Basen abgeschieden würde, und berechet man in dieser Voraussetzung die Procentmengen dieser Basen nd den Kohlenstoff und Wasserstoff im Kupfersalz, so erhält man aryterde = 18,0, Kupferoxyd = 10,22, Kali = 11,9, Kohlenstoff = 58,8, Wasserstoff = 4,6, Zahlen, die alle höher sind als ie wirklich gefundenen Mengen und die also deutlich zeigen, lass bei der Vereinigung der Usninsäure mit den übrigen Basen kein Wasser ausgeschieden wird.

Nimmt man in der Usninsäure 1 Aequivalent Wasserstoff weniger an = $C_{38} H_{32} O_{14}$, so kann ihr Atom durch die halbe Atomenanzahl der Elemente ausgedrückt werden = $C_{18} H_{16} O_7$, wonach dann die oben genannten Salze zweifach-saure Salze sein würden = $Ba + 2\ C_{18} H_{16} O_7$.

Berechnet man dann hieraus die Procentmengen, so erhält man Kohlenstoff = 64,09, Wasserstoff = 4,48, Kupferoxyd = 0,0, Kali = 11,69, Baryt = 17,6, welche Zahlen aber ebenfalls nicht so gut mit den gefundenen übereinstimmen als die Procentmengen der erst gesuchten Formel.

Die schwächeren Säuren wirken nicht auf die Usninsäure ein, eben so wenig Chlor. Rauchende Salpetersäure zerstört sie im Kochen. Concentrirte Schwefelsäure löst sie zunächst unverändert und giebt beim Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt

schwefelsauren Baryt und das oben beschriebene Barytsalz, welches man mit Weingeist ausziehen kann.

In allen Flechten, in welchen der Verf. Usninsäure fand, wurde sie begleitet von gelben oder grünen Harzen, die mit der Usninsäure die Eigenschaft theilen, von Ammoniak an der Luft in rothe Farbstoffe verwandelt zu werden, die sich aber von den aus der Usninsäure erzeugten schon durch ihr Verhalten zu Schwefelwasserstoff unterscheiden, indem sie dadurch entfärbt werden.

In Bezug auf die Physiologie der Flechten sind die oben erwähnten, aus dieser Säure gebildeten Farbstoffe von Interesse, indem sie über die Bedeutung dieser Säure für die Flechten, die sie enthalten, Aufschluss zu geben scheinen. Der Verf. hält es für unzweifelhaft, dass diese Säure das Material sowohl zur Färbung des *thallus* als zu der der Fruchtscheiben darbietet. Es möchte indessen für den grössten Theil der Flechten unmöglich sein, eine hinreichende Menge dieser Farbstoffe für eine chemische Untersuchung aus den Fruchtscheiben zu gewinnen; dagegen schien es leichter ausführbar, die ausgezeichneten rothen Farbstoffe mancher Cladonien durch Auffindung eigenthümlicher Reactionen mit den aus der Usninsäure erhaltenen zu vergleichen. Zu dem Ende wurden die folgenden Species: *Cladonia digitata Fries*, *Cl. macilenta Fries*, *Cl. bellidiflora Fries* einer genaueren Prüfung unterworfen. Man sieht in diesen Flechten die fruchtbaren Schläuche begleitet von parallelen fadenförmig cylindrischen Zellen, die von der blasseren Basis aus, nach den Spitzen zu tiefer roth, durch einen körnigen Niederschlag gefärbt erscheinen. Ammoniak löst diesen Farbstoff leicht auf und färbt sich weinroth, Aetzkali zieht denselben ebenfalls aus und färbt sich ähnlich, Schwefelsäure löst ihn mit tief carminrother Farbe und lässt ihn bei Wasserzusatz mit goldgelber Farbe fallen. Schwefelwasserstoff entfärbt die alkalischen Lösungen nicht. Man sieht, dass diese Reactionen mit denen des aus der Usninsäure bei Gegenwart von Aetzkali erzeugten Oxydationsproductes und denen des daraus durch Schmelzen erhaltenen rothen Farbstoffes übereinstimmen. Es war oben gleichfalls bemerkt, dass die fortgesetzte Beförderung der Oxydation der Usninsäure die Farben der beim Neutralisiren des dazu angewandten Aetzkali's erhaltenen Niederschläge immer mehr braun ausfallen lässt.

Beobachtet man die Fruchtscheiben der oben erwähnten Cladonien in der Natur, so findet man, dass ihre Farbe zuerst scharlachroth, dann carminroth und endlich braun bis schwarzbraun wird. Eben so wird man bei Vergleichung derjenigen Flechten, in welchen ich bisher Usninsäure fand und die weiter unten aufgezählt sind, finden, dass ihre Fruchtscheiben entweder mit dem *thallus* gleich gefärbt, oder sich durch braune, rothbraune, carminrothe und schwarze Farben auszeichnen. Eben diese Reihe verschiedener Farben erhält man, wie oben angeführt wurde, aus der Usninsäure, wenn man sie auf oben angeführte Weise in verschiedenen Graden zur Oxydation veranlasst. Da nun sowohl die fruchtbaren als die noch unfruchtbaren Individuen Usninsäure enthalten, so scheint diese in der That in den Flechten eine ähnliche Umwandelung zu erleiden. Wollte man nun einen Versuch machen, die obige chemische Untersuchung zu benutzen, um die Art und Weise dieser Veränderung, so wie die Form, in welcher die Säure in den Flechten vorhanden ist, nachzuweisen, wobei man gewiss berücksichtigen muss, dass, abgesehen von der Lebensthätigkeit der Gewächse, auch nicht einmal die mechanische Wirkung der Zellen als völlig unwesentlich betrachtet werden darf, so wäre zunächst die Möglichkeit einer Auflösung dieser Säure aufzusuchen. Da die Usninsäure sich gegen Wasser wie ein Fett verhält, da sie ferner durch alle Säuren mit Ausnahme der Kohlensäure aus ihren Salzen ausgetrieben wird, so muss es zunächst unmöglich erscheinen, dass die Usninsäure mit den Basen pflanzensaurer Salze unmittelbar in Verbindung treten könne. Berücksichtigt man aber, dass die Flechten das Wasser mechanisch wie ein Fliesspapier einsaugen, so würde sich zugleich ergeben, dass das kohlensaure Ammoniak des Regenwassers und des Bodens als solches in die Flechten gelange. Es ist nun oben bei den Eigenschaften der Usninsäure bemerkt, dass sie aus einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak das Alkali aufnehme und eine lösliche Verbindung damit an Wasser abgebe, wodurch zugleich die nöthigen Bedingungen gegeben sind, um mit den vorhandenen Salzen durch Wechselzersetzung jene oben beschriebenen Verbindungen eingehen zu können, welche die Eigenschaft haben, sich am Zutritte der Luft durch Oxydation in eigenthümlich gefärbte Stoffe zu verwandeln. Zugleich ergab sich bei Vergleichung der Quantität der Usninsäure mit der Masse

der Flechte, dass, so wie die gelbe Farbe des *thallus* zunahm, auch die Menge an Usninsäure grösser war. Da nun die löslichen Salze der Usninsäure sich leicht oxydiren, die unlöslichen sich allerdings nur langsam bei gewöhnlicher Temperatur verändern, aber nie von schwefelgelber Farbe, sondern selbst in den Erdsalzen von weisser Farbe sind, so folgt hieraus, dass die Usninsäure, da zugleich die Farben, die sie während der Lebensdauer der Flechten bedingt, sehr constant sind, in den eigentlich schwefelgelben Flechten und denen, worin man diese Farbe noch als beigemischt erkennen kann, als solche enthalten sei. Zugleich erscheint es wahrscheinlich, dass sie in denjenigen Flechten, die sich oft durch eine silberweisse Farbe auszeichnen, wie *Cladonia rangiferina*, als ein Erdsalz enthalten sei, womit der Umstand, dass diese Farben schon in früher Jugend theilweise in braune Farben übergehen, im Einklange steht.

Um den Ort der Ablagerung der Usninsäure nachzuweisen, schienen die zur Darstellung derselben angewandten Arten der Gattung *Usnea* besonders geeignet, weil man bei ihnen der dichten Beschaffenheit der Markschicht wegen, die sich leicht von den übrigen trennen lässt, diese für sich untersuchen konnte. Diese Schicht besteht aus feinen fadenförmigen Längszellen, die an ein Gemenge von Weingeist und Ammoniak nur ein gelbes Extract, aber keine Usninsäure abgeben. Nimmt man von wiederholt mit Aether behandelten Flechten einen Querschnitt unter das Mikroskop, so sieht man nur eine höchst geringe Zahl der kugelförmigen Keimzellen, die in den Winkeln grösserer farbloser ästiger Zellen, welche die Markschicht mit der Rindenschicht verbinden, zerstreut liegen, entfärbt. Diese kugeligen Zellen schliessen in einer grösseren farblosen Membran eine zweite kleinere kugelförmige, homogen grün gefärbte Zelle ein. Der Aether enthält nur ein Minimum dieses grünen Harzes, welches man nach Abdestilliren desselben mit heissem Alkohol aus der Usninsäure ausziehen kann. Zieht man nun diese so behandelten Flechten auf's Neue mit einem Gemenge von Alkohol und Ammoniak aus, so werden auch diese kugelförmigen Zellen entfärbt; die kleine eingeschlossene, früher grüne Zelle erscheint auf verschiedene Weise zusammengefallen. Demnach scheint die Usninsäure in der Rindenschicht und das grüne Harz, wovon oben die Rede war, in den kugeligen Zellen enthalten zu sein.

Im Verhältniss der Quantität an Usninsäure zur Masse der Flechten sind besonders die eigentlich schwefelgelben Flechten merkwürdig, als deren Repräsentanten ich untersuchte:

Parmelia Haematomma Fries. Lich. 154, vom Sandstein in der Umgegend von Göttingen. Ferner *Biatora lucida Fries. Lich.* 779, vom Thonschiefer in der Umgegend von Osterode, und besonders *Lecidea geographica* vom Brocken.

Parmelia sarmentosa Ach. Evernia sarment. Fries, in der Nähe des Oderteiches am Harz gesammelt. Diese Flechte hat eine gelbgrüne Farbe, sie enthält eine grosse Menge Usninsäure und eignet sich, da sie selbst eine bedeutende Grösse gewinnt, am besten zur Darstellung.

Vorzugsweise verbreitet ist die Säure in der Gattung *Cladonia*, alle Species dieser grossen Gattung, die der Verf. untersuchte, enthielten sie. In nicht unbedeutender Menge kommt sie vor in *Cl. digitata Fries*, *Cl. macilenta Fries*, *Cl. uncinata etc.* Als ein Beispiel des Vorkommens in der Gattung *Lecanora* ist noch *Lecanora cruenta Ach.* anzuführen, die sie, begleitet von einem zweiten krystallisirbaren Körper, enthält, mit dessen Untersuchung der Verf. noch beschäftigt ist.

Es ist für sämmtliche Flechten, die Usninsäure enthalten, sehr bemerkenswerth, dass die Menge derselben stets so gross ist, dass man nothwendig auf die Aufsuchung einer bestimmten Function derselben aufmerksam werden muss.

Endlich theilt der Verf. noch einige besondere Versuche mit, die er mit den Flechten angestellt hat.

Beobachtet man die vorhin erwähnte *Lecidea geographica* an für ihre Vegetation günstigen Orten, wie zum Beispiel am Brocken, wo diese Flechte oft in weiter Ausdehnung die Granitfelsen bedeckt, so findet man sie während ihrer Lebensdauer von rein schwefelgelber Farbe; in trockneren niederen Gegenden hat sie einen dünneren *thallus* von mehr gelbgrüner Farbe. Abgestorbene Exemplare erkennt man an einem ausgebleichten weissgrauen *thallus*. Wurden längere Zeit aufbewahrte, ganz lebhaft gelb gefärbte Exemplare in einem Becherglase, auf dessen Boden sich eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak in Wasser befand, so aufgehängt, dass sie nur der feuchten Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak ausgesetzt waren, nachdem sie zuvor aufgeweicht waren, so sah man schon nach wenigen Tagen die Flechte

mit carminrothen Tröpfchen bedeckt; nach länger fortgesetzter Behandlung und öfterem Abspülen verloren sie die Usninsäure und waren den in der Natur aufgenommenen abgestorbenen Exemplaren durchaus ähnlich.

Parmelia fraxinea Ach., *P. farinacea Ach.*, die nach der Untersuchung von Rochleder und Heldt diese Säure ebenfalls enthält, und die Usnea-Arten behalten lange eine lebhaft grüne Farbe, wo sie an schattigen und feuchten Orten wachsen; dunkel gefärbte braune und schwarze Oberflächen nehmen sie da an, wo sie sehr heftigen äusseren Einflüssen, namentlich dem Sonnenbrande ausgesetzt sind. Werden diese Flechten wiederholt mit Ammoniak auf obige Weise behandelt und dann scharf getrocknet, so gehen sie schnell in ähnliche Farben über.

Setzt man verschiedene Cladonien einer ähnlichen Behandlung aus, so nehmen die rothen Fruchtscheiben verschiedener Arten schnell eine braune bis dunkelbraune Farbe an. Die Farbe des *thallus* wird mit der Zeit ausgewaschen. Ganz ähnliche Verhältnisse, dass nämlich in der Rindenschicht der Flechten gewisse Substanzen abgelagert sind, die mit der dahinter liegenden Schicht der kugeligen Zellen, die stets grün oder gelbgrün gefärbt erscheinen, die Farbe der Flechten bedingen, scheinen sehr allgemein zu sein; so scheint es z. B., dass überall, wo die Farbe des *thallus* weissgrau und blaugrau erscheint, farblose, in fein vertheiltem Zustande weisse, Körper diese Schicht anfüllen, die alle in der Beziehung zu kohlensaurem Ammoniak stehen, dass sie dieses aufnehmen und damit in Wasser lösliche Verbindungen geben können, und welche die Eigenschaften schwacher Säuren haben, die an Basen gebunden sich an der Luft oxydiren und gefärbte Zersetzungsproducte liefern. Indessen scheint es unerlässlich, die Schlüsse auf die Färbungen nur auf eine voraus gegangene Untersuchung dieser Stoffe zu stützen, da es sich bei fortgesetzter Untersuchung verschiedener Flechten ergab, dass selbst die rothen Farben der Fruchtscheiben derjenigen Flechten, die Usninsäure enthalten, nicht alle dieselben sind, indem z. B. in *Lecanora cruenta* noch ein anderer farbloser Stoff vorhanden ist, der ebenfalls an der Farbenbildung Theil hat, so dass die Farben öfter Gemenge verschiedener Producte zu sein scheinen.

XXIX.

Ueber das Xyloïdin.

Von

C. H. D. Buijs Ballot.

(*Scheikundige Onderzoekingen gedaan in het Laborat. d. Utrechtsche Hoogschool. Derde Stuk.* 1842.)

Pelouze hat früher die Resultate einer Untersuchung über das Xyloïdin mitgetheilt*), dessen Bereitung Braconnot (*Ann. de Chim. et de Phys. T. LII. p.* 290) durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Stärke und Holzfaser schon früher nachgewiesen hatte. Pelouze erhielt das Xyloïdin dadurch, dass er die Stärke mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. übergoss, die Masse innig mengte und sogleich mit Wasser präcipitirte. Es bleibt fast nichts im Wasser aufgelöst.

Lässt man aber das Xyloïdin mit der Salpetersäure in Berührung, ohne dass man Wasser hinzusetzt, und lässt das Gemenge in einem verschlossenen Gefässe stehen, so zersetzt sich die gebildete Substanz in Verlauf von zwei Tagen und zuweilen schon in einigen Stunden; die ganze Menge des Xyloïdins ist verschwunden, und statt dessen hat sich eine zerfliessliche Säure gebildet, welche nach der Verdampfung als eine weisse, unkrystallisirbare feste Masse zurückbleibt und an Gewicht weit grösser ist als die angewandte Stärke.

Bei dieser Umwandlung bildet sich weder Kohlensäure noch Oxalsäure.

Pelouze nimmt an, dass das Xyloïdin sich aus der Stärke auf die Art bildet, dass ein Aequivalent Wasser durch ein Aequivalent Salpetersäure ersetzt wird: $C_{12} H_{18} O_9 + N_2 O_5$, woher sich dann auch erklären lässt, warum die Stärke bei ihrer Umwandlung in Xyloïdin an Gewicht zunimmt.

Wenn man das Gemenge von Xyloïdin und Salpetersäure nicht sich selbst überlässt, sondern erhitzt und in einem Wasserbade eindampft, so erhält man nach Pelouze eine zerfliessliche, stickstofffreie Säure, welche einige Aehnlichkeit mit der Zuckersäure hat, ihrer Zusammensetzung nach jedoch von derselben

*) Dies. Journ. Bd. XVI. S. 168.

verschieden ist. Eine mässige Wärme ändert dieselbe in eine andere, schwarz gefärbte Säure um, welche in Wasser auflöslich ist und durch Salpetersäure wieder in die weisse Säure, aus welcher sie entstand, verwandelt werden kann.

Stark kochende Salpetersäure greift dieselbe nur unbedeutend an; die kalte dagegen verändert sie langsam in Oxalsäure, ohne dass sich dabei Kohlensäure entwickelt.

Das Xyloïdin entzündet sich bei 180° und verbrennt mit heller glänzender Flamme. Diess ist Alles, was Pelouze über diesen Stoff mitgetheilt hat.

Da das Xyloïdin noch wenig untersucht und auch keine einzige Analyse, die Zusammensetzung desselben oder der aus dieser Substanz sich bildenden Säure betreffend, veröffentlicht worden ist, und da ferner unter den oben angegebenen Eigenschaften einige zu sein scheinen, welche wohl dem Xyloïdin nicht zukommen, so möchte es nicht überflüssig sein, die Untersuchungen mitzutheilen, welche vor einiger Zeit im chemischen Laboratorium zu Utrecht angestellt worden sind.

In der Beschreibung der Bereitungsweise befindet sich eine Ungenauigkeit, da man nämlich nicht starke Salpetersäure anwenden darf, sondern nothwendig *acid. nitroso-nitricum* gebrauchen muss. Diess ist bereits von Löwig in seinem „Repertorium für organische Chemie" Jahrg. 1840, bemerkt worden.

Um die unangenehmen sauren Dämpfe dieser Säure möglichst zu vermeiden, löste ich die Stärke in sehr wenig Salpetersäure auf, in der Voraussetzung, dass dieselbe dann durch Hinzufügung von salpetriger Salpetersäure in Xyloïdin verwandelt werden würde, so dass ich auf diese Weise eine bessere Bereitungsmethode für dasselbe mir verschaffen würde, da die Bildung dieser Substanz durch das Zusammenbacken der Masse dann nicht gestört werden würde; aber beim Zusatz von Wasser entstand kein Niederschlag, so dass auf diese Weise kein Xyloïdin gebildet worden zu sein schien.

Das zu den folgenden Analysen verbrauchte Xyloïdin wurde aus Kartoffelstärke in einem Glasmörser bereitet, indem die salpetrige Salpetersäure nach und nach hinzugesetzt wurde. Diess muss schnell geschehen und eine innige Mengung zu Stande gebracht werden, weil sonst etwas Stärke unverändert zurückbleibt, welche sich in der gelben gallertigen Masse erkennen lässt, aber

nicht davon getrennt werden kann. Wenn die Körnchen durch das Reiben im Mörser verschwunden sind und das Ganze in eine durchscheinende Gallerte verwandelt ist, so erhält man, wenn dieselbe unmittelbar nach der Bereitung mit Wasser behandelt wird, einen weissen grobkörnigen Niederschlag.

Die zur Analyse verwandte Substanz war zu zwei verschiedenen Zeiten dargestellt und so lange mit Wasser ausgewaschen worden, bis dasselbe nicht mehr sauer reagirte; darauf wurde sie bei 120° getrocknet. Die Analysen wurden alle mit Anwendung von chlorsaurem Kali ausgeführt, da die letzten Theilchen des Xyloïdins nur schwierig verbrennen.

Die Analysen der von der ersten Bereitung erhaltenen Substanz ergaben:

	I.	II.	III.	IV.
C =	37,97	37,01	37,55	37,29
H =	4,92	4,92	5,01	4,90.

Von einer zweiten Bereitung:

	I.	II.	III.	IV.
C =	36,45	36,48	36,80	36,62
H =	4,68	4,71	4,62	4,77.

Von einer dritten Bereitung endlich:

C = 36,95; H = 4,73.

Den grösseren Kohlenstoffgehalt der zuerst bereiteten Substanz schrieb ich anfänglich einem Antheile von noch unverändert zurückgebliebener Stärke zu; aber die Reaction mit Jodtinctur, wodurch dieselbe gelb gefärbt wird, bewies, dass diess nicht der Fall war.

In dem auf die angeführte Weise dargestellten Xyloïdin sind zwei (wenn nicht mehr) verschiedene Stoffe vorhanden. Diess zeigt sich sogleich bei der Behandlung mit schwacher Kalilösung; ein Theil nämlich wird durch dieselbe aufgelöst, ein anderer Theil bleibt auch bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Kali ungelöst zurück; diess letztere sinkt zu Boden und backt zusammen, und zeigt sich nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser weiss und pulverig. Es wird also vom Alkali (nicht vom Ammoniak) die eine Modification des Xyloïdins *ganz*, die andere *nicht* aufgelöst.

Von der ersten Bereitung des Xyloïdins gab das Unaufgelöste.

$$C = 37{,}24;\ H = 4{,}63$$

und eine unwägbare Menge Asche.

Von der zweiten Bereitung:

$$C = 36{,}27;\ H = 4{,}39$$

und beinahe 1 Proc. Asche.

Wenn man die Zusammensetzung nach Abzug des Aschegehaltes berechnet, so erhält man $C = 36{,}63$; $H = 4{,}44$, d. i. ein Stoff, in welchem die Zahl der Kohlenstoffatome zu der der Wasserstoffatome sich verhält wie 12 : 18.

Die Auflösung in Kali wurde durch Essigsäure präcipitirt, der weisse flockige Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit Essigsäure ausgewaschen, da er mit vielem Wasser durch das Filter zu gehen schien. Die Kalilösung war ein wenig hellbraun gefärbt. Die Analyse dieser Substanz ergab:

	I.	II.
C =	37,79	38,23
H =	4,99	4,88.

Auch in diesem Stoffe verhalten sich die Kohlenstoffatome zu denen des Wasserstoffes wie 12 : 18.

In jedem Falle ersieht man hieraus, dass der von Pelouze Xyloïdin benannte Stoff mehr als einen Stoff enthält, und dass, wie sehr auch meine Analysen von einander abweichen, doch keine derselben die von ihm vorgeschlagene Formel $C_{12} H_{18} O_9 + N_2 O_5$ bestätigt, deren procentische Zusammensetzung sein würde:

$$C = 35{,}19;\ H = 4{,}30;\ N = 6{,}79;\ O = 55{,}72.$$

Ich habe nun ferner eine Quantität Xyloïdin mit Alkohol ausgezogen und das darin Ungelöste nochmals mit Alkohol behandelt; der Alkohol ging trübe durch das Filter.

Zwei Stickstoffanalysen des unauflöslichen Körpers gaben folgende Resultate:

I. 5,65 und II. 5,76 % N.

Bei der Untersuchung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes ergab sich:

	I.	II.
C =	36,76	37,18
H =	4,79	5,00.

Die Analyse des mit Alkohol ausgezogenen Theiles des Xyloïdins von einer anderen Bereitung ergab:

$$N = 5{,}17;\ C = 37{,}29;\ H = 4{,}99.$$

Das mittlere Resultat dieser Analysen ist also:

$$\begin{aligned} C &= 37{,}07 \\ H &= 4{,}92 \\ N &= 5{,}53 \\ O &= 52{,}48. \end{aligned}$$

Wenn ich die Formel $C_{15}\ H_{24}\ N_2\ O_{16}$ für die Zusammensetzung dieser Substanz annehme, so finde ich eine gute Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen:

	At.		Gefunden.		Berechnet.	
C	15	= 36,76	37,18	37,29	37,31	
H	24	= 4,79	5,00	4,99	4,84	
N	2	= 5,65	5,76	5,17	5,76	
O	16	= 52,80	52,16	52,55	52,09,	

$$4\ (C_{15}\ H_{24}\ N_2\ O_{16}) = 5\ (C_{12}\ H_{20}\ O_{10}) - 2H_2\ O + 4N_2\ O_4.$$

Eine Analyse von Xyloïdin, welches zuerst mit Alkohol und dann mit Kali behandelt worden war, gab: $C = 37{,}32$; $H = 5{,}17$.

Um diese Formel zu prüfen und zugleich zu untersuchen, ob bei der Bildung des Xyloïdins keine anderen Stoffe entstehen, wurde genau erforscht, ob bei der Vermengung der Stärke mit $N_2\ O_4$ keine Gase sich entwickeln; aber hiervon war nichts zu bemerken; eben so wenig war diess der Fall bei der Vermischung des nun gebildeten Xyloïdins mit Wasser. Die wässerige Flüssigkeit, abfiltrirt und eingedampft, gab nach der Sättigung durch Ammoniak, mit einem Kalksalze versetzt, kein Anzeichen einer Spur von Oxalsäure.

4,612 Gr. Stärkemehl wurden bei 100° vollkommen getrocknet und mit $N_2\ O_4$ behandelt, mit Wasser gut abgewaschen, auf einem Filter gesammelt und bei 100° getrocknet. Das Gewicht der Masse betrug 4,800, wozu man noch eine kleine Menge hinzufügen muss, die beim Auswaschen sich durch's Filter gezogen hatte; man kann also hieraus ersehen, dass die Stärke wirklich bei ihrer Umwandlung in Xyloïdin an Gewicht zunimmt. Die Unmöglichkeit jedoch, die ganze Menge des Xyloïdins mittelst Filtration gesammelt zu erhalten, macht es unmöglich, diese Untersuchung genau auszuführen.

Aus den mitgetheilten Thatsachen geht also hervor, dass Pelouze diese Substanz nicht hinlänglich genau untersucht habe und dass die Formel des Xyloïdins wirklich $= C_{15} H_{24} N_2 O_{16}$ ist.

Die Untersuchungen, die über die Säure angestellt worden sind, welcher Pelouze Erwähnung gethan hat, sollen in einem der folgenden Hefte mitgetheilt werden.

XXX.

Ueber das sogenannte Kauharz (*tuggkåda*) und die in demselben gefundene neue organische Säure.

Von

N. J. Berlin.

(*Förhandl. vid de Skandin. Naturf. IIIge Möte; Stockholm, Juli* 1842. *S.* 493.)

In mehreren der nördlichen Landschaften Schwedens, besonders in Herjedalen und Dalarne, wird vom Volke allgemein eine Art von Harz gekaut, welches den Namen *Tuggkåda* oder *Spänkåda* führt. Man glaubt, dass dieses Harz die Zähne reinige und den Mund frisch halte; aber dasselbe wird nicht allein des Nutzens wegen gebraucht, sondern es ist an vielen Stellen schon zu einem unentbehrlichen Bedürfniss geworden. Da auch ich oft mich dieses Harzes bedient und an demselben Eigenschaften gefunden habe, welche dasselbe einer Untersuchung werth machten, so habe ich auch einige Versuche ausgeführt, welche allerdings noch nicht beendigt sind, deren bisherige Resultate jedoch ich mir erlaube jetzt mitzutheilen.

Das Tuggkåda sitzt in eignen Klumpen oder Drusen an den Stämmen der Fichten und es erfordert ein geübtes Auge, dieselben aufzufinden und von den ähnlichen zu unterscheiden, welche aus gewöhnlichem Fichtenharz bestehen. Diese Klumpen, welche im Bruche milchweiss sind, werden von einer barkähnlichen Rinde befreit und unter warmem Wasser zu Kuchen zusammengeknetet, in welcher Form das Harz aufbewahrt wird. Dasselbe ist jetzt an der Aussenfläche bräunlich gefärbt, mit einem Stich in's Rosenrothe, innen hell gelbbraun, welche Farbe an der Luft schnell in die erstere übergeht; bei gewöhnlicher Temperatur

ist es spröde, beim Kauen weich und bildsam werdend; während des Kauens bemerkt man zu gleicher Zeit einen balsamischen und einen sauren Geschmack, und nach Verlauf einiger Zeit ist das Harz schön rosenroth und ganz spröde geworden.

Bei der Destillation des Harzes mit Wasser erhält man ein Destillat, welches riecht und schmeckt wie das Harz selbst und in welchem Perlen von einem dickflüssigen braungelben Oele schwimmen, die denselben Geruch und Geschmack besitzen. Die Menge dieses Oeles ist in Vergleich mit der übrigbleibenden Quantität des Harzes sehr gering, und die Eigenschaften desselben sind in keiner Hinsicht denen des Terpentinöls ähnlich.

Kocht man das in der Retorte zurückbleibende Harz mit Wasser aus, so erhält man eine Flüssigkeit, welche noch den eigenthümlichen Geruch und Geschmack besitzt und sauer reagirt. Auf den in derselben enthaltenen Körper, dessen ganzes Verhalten noch nicht hinlänglich untersucht ist, habe ich insbesondere meine Aufmerksamkeit gerichtet.

Lässt man die durch das Auskochen erhaltene Flüssigkeit mehrere Wochen stehen, so setzt sich die Säure daraus in fast rosenroth gefärbten, sternförmig zusammengruppirten körnigen Krystallen ab; aber wenn man die Flüssigkeit eindampft, so erhält man einen bräunlichen Rückstand, woraus Wasser einen Theil der Säure auszieht, während das Uebrige mit dem Aeussereu eines braunen Harzes zurückbleibt. Dieselbe Umwandlung in Harz hat statt, wenn die wässerige Auflösung der krystallisirten Säure abgedunstet wird, oder wenn eine concentrirte Auflösung derselben eine Zeitlang in Berührung mit der Luft bleibt; in dem letzteren Falle wird die Auflösung grünbraun und bedeckt sich nach und nach mit einer Haut von Harz, welche später auf den Boden des Gefässes niedersinkt und einer neuen Harzhaut Platz macht.

Um der Eindampfung der Flüssigkeit, aus welcher sich die Krystalle und damit zugleich etwas Harz abgesetzt hatten, zu entgehen, habe ich diese Flüssigkeit mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt und den schwefelgelben Niederschlag in Wasser oder Alkohol ausgerührt und wieder mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt; der grösste Theil der Säure befand sich dann in der Lösung und der übrige Theil wurde mit Alkohol aus dem Schwe-

felblei ausgezogen; die alkoholische Auflösung lieferte jedoch bei der Verdunstung eine etwas braungefärbte Säure.

Die krystallisirte Säure löst sich schwierig in kaltem, leichter in warmem Wasser auf, aber eine schon bereitete Auflösung kann bedeutend eingedampft werden, bis etwas sich abzusetzen anfängt. Eine solche Auflösung reagirt sauer und schmeckt beinahe so sauer wie Bernsteinsäure. In Alhohol löst sich die Säure weit leichter auf als in Wasser, krystallisirt aber aus dieser Lösung, nicht wie aus der wässerigen in körnigen, sondern in strahligen, ganz deutlichen und, wenn die Säure rein ist, farblosen Krystallen heraus, deren Form ich nicht habe erkennen können.

An der Luft erhitzt, schmilzt die Säure zuerst und verbrennt dann mit russiger Flamme, ganz wie ein Harz. Wird dieselbe in einer Glasröhre erhitzt, so schmilzt sie zuerst zu einem beinahe farblosen Liquidum, welches beim Erkalten krystallisirt und das Glas gleichwie mit einer *moiré métallique* überzieht; aber bei höherer Temperatur wird sie zersetzt, mit Hinterlassung von Kohle, während ein braunes Liquidum sich verflüchtigt, welches sehr den Destillationsproducten des gewöhnlichen Harzes gleicht.

Die Säure treibt schon in der Kälte die Kohlensäure aus einer Auflösung von kohlensaurem Natron aus und neutralisirt kaustisches Kali und Baryt vollkommen. Ihre Verbindungen mit Alkalien und alkalischen Erden sind löslich und von Farbe gelb; ich habe keine derselben krystallisirt erhalten können aber das Kalisalz zeigt deutlich eine Neigung zum Krystallisiren. Die Verbindungen lösen sich in Alkohol, nicht aber in Aether.

Neutralisirt man eine farblose wässerige Auflösung der Säure mit Kali, oder löst die krystallisirte Säure in einer Kalilösung auf, so erhält man eine gelbe Auflösung, aus welcher, wenn die Säure nicht vollkommen rein war, eine braune Substanz sich absetzt; aus der darüberstehenden Lösung lässt sich die Säure fast farblos mittelst Salzsäure herausfällen. Diese Eigenschaft kann mit Vortheil zur Reinigung der Säure angewandt werden.

Die Auflösung der Säure in Wasser fällt das salpetersaure Silberoxyd mit weisser Farbe, welche am Tageslichte sehr schnell in Schwarz übergeht. Von neutralem essigsaurem Bleioxyd wird sie nicht gefällt, wenn die Lösung nicht sehr concentrirt ist, und in diesem Falle löst sich der Niederschlag beim

Zusatz von Wasser leicht wieder auf. Mit dem basischen Bleisalz dagegen bildet sich ein schwefelgelber Niederschlag, auch in der verdünntesten Auflösung und auch wenn die Lösung kochend heiss ist. Dieser Niederschlag löst sich nicht in Alkohol auf. Essigsaures Kupferoxyd bringt eine Fällung mit schmuziggrüner Farbe hervor. Zum Eisenoxyd zeigt die Säure eine merkwürdige Verwandtschaft; aus einer Auflösung von Eisenchlorid fällt sie das Eisenoxyd vollkommen aus.

Diess ist das Hauptsächlichste, was ich bis jetzt hinsichtlich dieser Säure gefunden habe. Es ist schon angeführt worden, dass dieselbe unter gewissen Umständen verharzt; in Zusammenhang damit muss ich anführen, dass das ursprüngliche Harz oder Gummi durch Ausziehen mit Wasser niemals völlig von der Säure befreit werden konnte, sondern dass, noch bei der zum 16. Male wiederholten Auskochung des Harzes, das Wasser durchaus nicht bedeutend weniger aufgelöst zu enthalten schien als bei der ersten Auskochung, obgleich nur eine geringe Menge von Säure jedesmal erhalten wurde und weit weniger, als das Wasser auflösen konnte. In welchem Verhältniss die Zusammensetzung der Säure steht sowohl zu der des Harzes, aus welchem sie ausgezogen wird, als zu dem harzähnlichen Körper, in welchen sie sich verwandelt, kann ohne Analyse nicht bestimmt werden, und für die Anstellung einer solchen besass ich nicht hinlänglich Material; in Folge des so eben angeführten Umstandes scheint es indess nicht unwahrscheinlich, dass die Säure sich während des Kochens aus dem Harze durch Aufnahme von Wasser bilde.

Ich habe auch versucht, aus gewöhnlichem Fichtenharze diese Säure zu erhalten, aber vergebens.

Das nach dem Ausziehen der Säure zurückbleibende Harz löst sich vollkommen in Alkohol von 0,84 auf, aber Aether hinterlässt einen kleinen Theil davon ungelöst; aus der Alkohollösung wird das Harz durch Wasser als ein weisses und rosenrothes Pulver herausgefällt. Es ist nun spröde, lässt sich nicht kauen und schmilzt zu einem braungelben Liquidum. Kaustisches Kali zertheilt es in zwei Harze, von welchen das eine, das den grössten Theil ausmacht, sich im Kali auflöst, des anderen Harzes Kaliverbindung aber ist unlöslich in überschüssigem Kali. Aus der Kalilösung lässt sich das erstere in Flocken herausfällen, welche leicht zusammenbacken. Eben so löst sich das erstere

Harz in kaustischem Ammoniak auf, das zweite aber nicht; die Lösung trübt sich beim Erwärmen augenblicklich.

Merkwürdig ist der Umstand, dass derselbe Fichtenstamm zweien so ungleichen Balsamen ihre Entstehung geben kann, wie die hier behandelte Substanz und der Fichtenterpentin; die erstere ist vermuthlich entstanden, entweder durch eine chemische Veränderung des letztern, oder auch ist dieselbe ein Krankheitsproduct der Fichte. Für die letztere Ansicht spricht die Beobachtung, dass das Kauharz (tuggkåda) bei weitem nicht auf allen den Fichten sich vorfindet, welche mit dem gewöhnlichen Fichtenharz versehen sind, sondern dass die Klumpen, welche aus demselben bestehen, hauptsächlich in Vertiefungen oder in Wunden des Stammes vorzukommen scheinen.

XXXI.

Ueber die Verwandtschaft des Chloranils mit dem Chlorchinoyl.

Von

J. Fritzsche.

(*Bulletin d. St. Petersbourg.*)

Als ich kürzlich Gelegenheit hatte, Chlorchinoyl bei seinem Entdecker zu sehen, wurde ich durch die ausserordentliche Aehnlichkeit seiner äusseren Eigenschaften mit denen des Chloranils überrascht und dadurch auf eine Vergleichung ihrer Formeln geführt. Da nun aus den Formeln in der That eine sehr nahe Verwandtschaft des Chloranils mit dem Chlorchinoyl sowohl als auch mit dem Chinoyl hervorgeht, so erlaube ich mir, in wenigen Worten darauf aufmerksam zu machen.

Chloranil kann, wie aus nachfolgendem Schema hervorgeht, betrachtet werden als Chlorchinoyl, in welchem die vom Chinoyl noch übrig gebliebenen 2 Atome Wasserstoff ebenfalls durch Chlor ersetzt sind, und das Chinoyl und Chloranil bilden die Endglieder einer Reihe von Verbindungen, wie uns deren von dem Gründer der Substitutionstheorie bereits mehrere aufgestellt worden sind.

$C_{12} H_8 O_4$ Chinoyl.

$C_{12} \begin{matrix} H_6 \\ Cl_2 \end{matrix} O_4$, $C_{12} \begin{matrix} H_4 \\ Cl_4 \end{matrix} O_4$ } unbekannt?

$C_{12} \begin{matrix} H_2 \\ Cl_6 \end{matrix} O_4$ Chlorchinoyl.

$C_{12} Cl_8 O_4$ Chloranil.

Ausser der durch Formel und äussere Eigenschaften bedingten Verwandtschaft zwischen Chlorchinoyl und Chloranil scheinen diese Körper auch in ihrem chemischen Verhalten, namentlich gegen Alkalien, sich sehr ähnlich zu sein, und ein weiteres Studium des Chinoyls und Chlorchinoyls von diesem Gesichtspuncte aus, welches uns Herr Woskressensky versprochen hat, lässt daher eine reiche Ernte erwarten, so wie es auch höchst wahrscheinlich ist, dass durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Chlorchinoyl mit Chlor eine Bildung von Chloranil eintreten wird.

Wenn nun aus dem Angeführten die Verwandtschaft des Chlorchinoyls zum Chloranil klar hervorgeht, so lässt sich daraus eine Folgerung für das Atomgewicht des Chloranils ziehen. Gehört es nämlich zur Reihe des Chinoyls, so muss, da die Formel des Chlorchinoyls keiner weitern Vereinfachung fähig ist, die Erdmann'sche Formel für das Chloranil verdoppelt werden, und es ist die Frage, ob diess nicht auch auf die Chloranilsäure ausgedehnt werden muss.

Da das Chloranil mit dem Indigo, von welchem sein Name hergeleitet ist, in gar keinem weiteren Zusammenhange steht, als dass es aus demselben durch höchst complicirte Zersetzungen als letztes Product gebildet wird; da es ferner aus der eigentlichen Indigoreihe schon durch den gänzlichen Verlust des Stickstoffes herausgetreten ist, so würde es viel richtiger mit dem Namen *gechlortes Chlorchinoyl* bezeichnet sein, wenn nicht der Name Chinoyl überhaupt seiner Endung wegen eine andere Nomenclatur für die ganze Reihe wünschenswerth machte.

Die neuerdings von Wöhler für das Chinoyl aufgestellte Formel $C_{15} H_{10} O_5$ steht nun zwar mit Obigem nicht im Einklange, um so mehr aber fühle ich mich zu gegenwärtiger Mittheilung veranlasst.

XXXII.

Ueber die Zersetzungsproducte des Cyansilbers.

Von

Harald Thaulow.

(*Förhandl. vid de Skandinav. Naturf. IIIge Möte, Juli* 1842.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über den Blausäuregehalt des nach der für Norwegen geltenden Vorschrift bereiteten *Acidum hydrocyanicum alcoholisatum* und bei einer Untersuchung über die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Ferrocyankalium verschaffte ich mir eine nicht unbedeutende Quantität von Cyansilber. Bei der Zersetzung dieses Cyansilbers mit Hülfe der Wärme in einer offenen Porcellanschale beobachtete ich folgende Erscheinungen. Nachdem die weisse Farbe des Cyansilbers in eine braune übergegangen war, veränderte sich diese bald in eine vollkommen schwarze, wobei die ganze Masse gleichsam in's Kochen gerieth. Einige Augenblicke, nachdem diese kochende Bewegung eingetreten war, zeigte sich von den Wänden der Schale ausgehend eine Feuererscheinung, ähnlich derjenigen, welche bei der Erhitzung des Chromoxyds entsteht, und dieselbe verbreitete sich schnell durch die ganze Masse. Das reducirte Silber hatte hierauf eine poröse Form und dieselbe matte weisse Farbe angenommen, wie wenn Silbersalze von organischen Säuren durch Glühen zersetzt werden. Wie bekannt, geben die chemischen Lehrbücher an, dass das reine trockne Cyansilber durch Glühen in Cyangas und Silber zersetzt wird, und ich glaubte deswegen, dass die zurückgebliebene Masse chemisch reines Silber sei. Indessen bei der Auflösung des reducirten Silbers in reiner Salpetersäure schied sich eine verhältnissmässig bedeutende Quantität eines schwarzbraunen Körpers aus, welcher für Kohle angesehen wurde, da derselbe beim Glühen auf Platinblech mit Zurücklassung eines nur sehr geringen Rückstandes verbrannte, und weil es, wie bekannt, heisst, dass beim Glühen von Cyanmetallen im Allgemeinen sich Carburete bilden.

Diese Beobachtungen sind jedoch nicht ganz neu und unbekannt. In einer Abhandlung von Redtenbacher u. Liebig im Junihefte der Annal. der Pharmacie 1841, heisst es folgendermaassen:

„Die Cyansilberkrystalle liessen sich zu unserer Bestimmung durchaus nicht anwenden, weil sie durch den Einfluss der Hitze eine bis jetzt nicht beobachtete Zersetzung erleiden. Das Cyansilber schmilzt nämlich beim ersten Erwärmen ohne Gasentwickelung, bei stärkerer Hitze entwickelt sich Cyangas und es bildet sich Halb-Cyansilber (?); über einen gewissen Punct hinaus zersetzt sich dieses mit einer Feuererscheinung, mit einer Art von Verglimmung entwickelt sich Stickgas und es bleibt mattweisses geschmolzenes Kohlensilber zurück, aus dem sich die Kohle durch fortgesetzte Calcination nicht entfernen lässt. An der Oberfläche des Kohlensilbers verbrennt der Kohlenstoff, es entsteht eine Schicht reines Silber, das den innern Theil vor der Einwirkung des Sauerstoffes schützt. Löst man aber den Rückstand in verdünnter Salpetersäure auf, so bleibt ein Netzwerk von reiner Kohle.“

Diese Bemerkung, welche in jener Abhandlung beiläufig gemacht worden ist, war mir nicht in Erinnerung, als ich diese Erscheinungen beobachtete, und wahrscheinlich hätte ich die Sache nicht weiter verfolgt, wenn diess der Fall gewesen wäre.

Da bei wiederholter Zersetzung des Cyansilbers in einer offenen Porcellanschale in dem zurückbleibenden weissen Silber immer noch Kohle gefunden wurde, so musste die Kohle an der Oberfläche des Silbers durch den Einfluss der atmosphärischen Luft verbrannt sein. Um nun zu erfahren, ob möglicher Weise beim Ausschluss der Luft eine Veränderung in dieser Zersetzung eintreten würde, so wurde eine kleine Glasröhre, deren eines Ende zu einer Kugel ausgeblasen war, mit Cyansilber angefüllt. Die Zersetzung ging vor sich, begleitet von den oben beschriebenen Erscheinungen, und es blieb jetzt eine aschgraue Masse zurück, die dem Glase eine schön gelbe Farbe mitgetheilt hatte, welche die ganze Glasmasse durchdrungen zu haben schien, da dieselbe durch Kochen mit Salpetersäure nicht fortgeschafft werden konnte. Während der Operation hielt ich den Zeigefinger der rechten Hand über dem offenen Ende der horizontalen Glasröhre, um ungefähr zu erfahren, bei welcher der oben beschriebenen Erscheinungen die vermeintliche Entwickelung von Cyangas stattfinden möchte. Die Entwickelung trat in dem Augenblicke der Feuererscheinung mit grosser Heftigkeit ein, das Gas aber schien mir nicht die geringste Aehnlichkeit mit dem Cyangase zu

besitzen. Dasselbe war dampfförmig und braun gefärbt, reizte die Augen zu Thränen, hatte nicht den geringsten Geruch nach Blausäure und äusserte eine stark kratzende Wirkung auf die Respirationsorgane.

Diese Umstände, verbunden mit einigen hinsichtlich des vermeintlichen Kohlensilbers vorgenommenen Untersuchungen, deren Resultate auf eine bestimmte chemische Verbindung hinzudeuten schienen, veranlassten mich, das genannte Gas einer nähern Untersuchung zu unterwerfen.

In dieser Absicht wurde das Gas in eine mit Quecksilber gefüllte Röhre geleitet; dieses geschah das erste Mal früh am Morgen. Ich hatte noch nichts genossen und befand mich eben so wohl wie an den vorhergehenden Tagen. Die mit Quecksilber angefüllte Röhre war etwas zu klein und es konnte deswegen die Entweichung einer unbedeutenden Menge Gases nicht verhindert werden. Nach Verlauf einiger Augenblicke befand ich mich plötzlich unwohl; ich wurde blass und fühlte einen starken Drang zum Erbrechen, welcher jedoch vorüberging, nachdem ich etwas kaltes Wasser getrunken hatte. Ein Studirender der Medicin, der mir bei dem Versuche behülflich war, fühlte gleichfalls plötzlich einen starken Kopfschmerz, und der Aufwärter im Laboratorium, welcher gerade zugegen war, versicherte, ohne dass er Augenzeuge meiner Experimente gewesen wäre, auch einen Drang zum Erbrechen gefühlt zu haben. Nachdem ich mich erholt hatte, konnte ich meine Versuche den ganzen Tag ohne die geringste Spur eines Uebelbefindens fortsetzen, und ich trage deshalb kein Bedenken, jene Symptome der Wirkung des eingeathmeten Gases zuzuschreiben, welches ich vorläufig mit Kohlenstickstoffgas oder Carbazot bezeichnen will.

Diese bei Zersetzung des Cyansilbers sich entwickelnde Gasart war farblos, brennbar und die Augen stark angreifend. Sie besass einen durchaus eigenthümlichen Geruch und äusserte eine stark irritirende Wirkung auf die Schleimhäute der Respirationsorgane. Sie brennt mit rother Flamme und hat ein specifisches Gewicht von 1,73; sie condensirt sich sehr leicht und schon bei 4 Grad Kälte zu einer farblosen, wasserhellen, leichtflüssigen Masse. Das Gas wird vollkommen von Wasser und von Kalihydrat absorbirt. Wasser absorbirt bei 15° 4 mal sein eignes Volumen an Gas und äussert dann eine saure Reaction auf Lak-

muspapier, aber setzt bald einen Niederschlag von Paracyan ab und scheint dabei den eigenthümlichen Geruch des Cyans anzunehmen. Wasser, welches ein gleiches Volumen an Carbazotgas absorbirt hat, scheint in diesem Zustande durch Hinstehen durchaus keine Veränderung zu erleiden. Mit der Silberauflösung bildet es einen weissgrauen Niederschlag. Wird Carbazotgas in eine concentrirte Auflösung von Kalihydrat geleitet, so bildet sich augenblicklich Paracyan, während die Kalilösung, im verdünnten Zustande angewandt, nur eine hellgelbe Farbe annimmt. Das Gas erleidet keine Zersetzung, wenn es durch ein glühendes Rohr geleitet wird. Kalium und Natrium verbrennen in demselben zu Carbazotmetallen, welche bei der Auflösung in Wasser sich sehr schnell zersetzen. Neutralisirt man mit verdünnter Salpetersäure die gelbe Kalilösung, wo hindurch man Carbazotgas geleitet hat, wodurch also ausser dem Haloïdsalze auch ein Sauerstoffsalz gebildet worden ist, so erzeugt eine verdünnte Auflösung eines Eisenoxydsalzes in dieser Flüssigkeit kein Berlinerblau. Ist die Eisenlösung concentrirt und reagirt die Kalilösung schwach alkalisch, so bildet sich ein schmuzig grüner Niederschlag, welcher freilich nach und nach einen blauen Schimmer anzunehmen scheint, aber doch keine Aehnlichkeit erhält mit der gewöhnlichen Farbe des Berlinerblau's. Dasselbe ist der Fall mit dem durch directe Verbrennung erhaltenen Salze. Die neutrale Kalilösung bringt nur in Silber- und Bleisalzen in Wasser unlösliche Niederschläge hervor*); das Carbazotsilber ist weiss wie Cyansilber, schwächer zusammenhängend und scheint leichter in Salpetersäure auflöslich zu sein als das Cyansilber. Indessen muss ich hier doch bemerken, dass das Cyansilber beim Kochen selbst in verdünnter Salpetersäure auflöslich ist; beim Kaltwerden scheidet sich das Aufgelöste als eine mehr oder weniger galleartige Masse wieder aus.

Ehe ich zur Betrachtung der chemischen Constitution des Carbazots und zur Bestimmung des Atomgewichtes desselben übergehe, muss ich zuerst ein paar Bemerkungen anticipiren hinsichtlich der nach dem Glühen des Cyansilbers zurückbleibenden

*) Bei wiederholten Versuchen, das carbazotsaure Kali von dem Carbazotkalium zu scheiden, fand ich nach der Filtration der alkoholischen Kalilösung am Boden des Gefässes gelbe ölartige Tropfen, welche nach Verauf einiger Tage sich in Krystalle verwandelten.

Silbermasse. Es ist oben angeführt worden, dass diese Silbermasse Kohle enthält, und es soll später bewiesen werden, dass dieser Kohlenstoff hier in dem Zustande einer bestimmten chemischen Verbindung sich befindet. Es ist nun bekannt, dass das Cyansilber besteht aus 1 At. Silber, 2 At. Kohlenstoff und 2 At. Stickstoff, oder, mit andern Worten, aus gleichen Aequivalenten Silber und Cyan. Da nun das bei der Decomposition des Cyansilbers sich entwickelnde Gas, in Folge der oben beschriebenen Eigenschaften, nothwendig Kohlenstoff enthalten muss, so ist es einleuchtend, dass die Kohlenstoffmenge in der zurückbleibenden Silbermasse unmöglich die Menge eines Atoms übersteigen kann. Indessen fand ich die Kohlenstoffmenge bei vielfach wiederholten Versuchen beständig zwei Atomen entsprechend. Die Ursache dieser für den Kohlenstoff nicht annehmbaren Gewichtsmenge konnte in zwei Umständen liegen: entweder musste die poröse Silbermasse während der Abkühlung eine grosse Menge atmosphärische Luft absorbirt haben, oder jene poröse Masse musste nicht aus Kohlenstoff und Silber allein bestehen.

Es wurde jetzt die atmosphärische Luft bei den Versuchen auf folgende Weise ausgeschlossen. Eine 30 Zoll lange Glasröhre, deren unterstes Ende aufwärts gebogen und unter Quecksilber verschlossen war, wurde mit Quecksilber bis zu einer Höhe von 28 Zoll von des Quecksilbers Niveau gefüllt. Hierauf wurde eine gewogene Glasröhre mit Kugel, nachdem diese mit einer gewogenen Menge trocknen Cyansilbers war angefüllt worden, in einem kleinen Abstande von dem offenen Ende derselben in einen rechten Winkel gebogen und darauf ein wenig unterhalb dieser Biegung über der Lampe ausgezogen. Jetzt wurde das offene Ende, mit Hülfe einer Kautschukröhre, luftdicht mit der Barometerröhre verbunden, und nach beendigtem Glühen des Cyansilbers und nachdem das Quecksilber zurückgestiegen und die Kugelröhre abgekühlt war, wurde die letztere an der ausgezogenen Stelle zugeblasen.

Ungeachtet dieser Vorsichtsmaassregeln war das Gewicht der Silbermasse durchaus noch zu gross, als dass dieselbe nur 1 Atom Kohlenstoff enthalten könnte, und deswegen musste noch ein dritter Körper aufgesucht werden, der nur Stickstoff sein konnte. Das vermeintliche Kohlensilber wurde mit Kupferoxyd geglüht, nach der gewöhnlichen Methode bei organischen Analysen, und

wirklich entwickelte sich dabei ein Gas, welches als bestehend gefunden wurde aus 2 Volumen Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoffgas. Die bekannte Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff, welche mit dem Cyan gleiche procentische Zusammensetzung besitzt, hat man Paracyan genannt, und die beim Glühen des Cyansilbers zurückbleibende Masse ist eine chemische Verbindung von Paracyan mit Silber, auf deren Eigenschaften wir später zurückkommen werden.

Nach diesen erhaltenen Resultaten kann die chemische Constitution des Carbazots mit vollkommener Sicherheit im Voraus bestimmt werden; diese Verbindung muss entweder reines Cyangas sein oder eine isomerische Modification desselben, und dieses muss durch das specifische Gewicht und die Bestimmung des Atomgewichtes des Carbazotgases genau entschieden werden können. Aber ungeachtet aus dem Cyansilber beim Glühen nur eine gasförmige chemische Verbindung und Paracyansilber sich bilden und ungeachtet also diese beiden Verbindungen einander gegenseitig controliren, so lässt sich doch ihr quantitatives Verhältniss durch directe Versuche auf einmal nicht bestimmen. Das Carbazotgas reisst nämlich während der Entwickelung, selbst wenn diese sehr langsam vor sich geht, eine Quantität Paracyansilber im äusserst fein zertheilten Zustande mit sich fort, und der oben angeführte braune Dampf war nichts Anderes als dieser fein zertheilte Körper. Lässt man diese dampfartige Masse durch ein langes Glasrohr streichen, so setzt sich ein grosser Theil derselben an den innern Wänden der Glasröhre als ein feiner Staub ab, und das Glasrohr scheint den eigenthümlichen Geruch des Carbazotgases zu behalten. Glüht man das Glasrohr, so färbt es sich gelb, und erwärmt man den abgespülten Staub mit Salpetersäure, so erhält man eine silberhaltige Auflösung.

In Folge dieses Verhaltens musste das specifische Gewicht des Carbazotgases bestimmt werden 1) durch Messen des von einer bestimmten Cyansilbermenge entwickelten Gases, und 2) durch die Analyse einer bestimmten Menge des Paracyansilbers, um darnach den Verlust zu berechnen, welchen die angewandte Quantität Cyansilber bei der Bildung des Carbazots erlitten hatte, und um auf diese Weise das absolute Gewicht des erhaltenen Carbazotvolumens zu finden.

Um in dieser Absicht das Silber vom Paracyan zu trennen,

kann man nicht direct sich der Salpetersäure bedienen. Es scheint nämlich unmöglich, durch dieses Mittel die Trennung vollständig zu bewerkstelligen, da selbst nach oftmals wiederholtem Kochen mit Salpetersäure das geringste Staubkorn des zurückbleibenden Paracyans noch Silber enthält. Indessen erreicht man seine Absicht auf folgende Weise. Das Paracyansilber hat die merkwürdige Eigenschaft, sich mit Quecksilber amalgamiren zu können und darauf in concentrirter Schwefelsäure auflöslich zu sein, wenn man es nur einmal vorher mit Salpetersäure digerirt hat. Das Amalgam hinterlässt bei der Auflösung in verdünnter Salpetersäure das Paracyan, und die Schwefelsäureauflösung wird bei dem Zusatze von Wasser auf die Art zersetzt, dass das Paracyan sich unverändert ausscheidet, während das Silber sich in der verdünnten Säure auflöst*).

I.	3,253	Gr.	Cyansilber	entwickelten	153	Cb.C.	Gas b. Normtmp.
II.	3,64	-	-	-	178	-	-
III.	2,893	-	-	-	140	-	-
	3,262	-	-	-	157	-	-

I.	2,413	Paracyansilber	gaben	2,882	Chlorsilber	=	2,171 Silber.
II.	3,8	-	-	4,553	-	=	3,430 -
III.	2,775	-	-	3,313	-	=	2,496 -
	2,996	-	enthalten	2,699	Silber.		

Berechnet man die Silbermenge in 3,262 Gr. Cyansilber, so findet man, dass dieselbe 2,623 Gr. beträgt**).

Diese sind also nach dem Glühen mit 0,289 Gr. Paracyan verbunden, und somit findet man das specifische Gewicht des Carbazotgases, wie angeführt, = 1,73, woraus sich ergiebt, dass 1 Vol. Kohlenstoffgas und 1 Vol. Stickstoffgas 1 Vol. Carbazotgas bilden. Ferner wurde gefunden, dass 1,705 Gr. Silber 2,063 Gr.

*) Die Auflösung in Schwefelsäure kann ohne Erwärmung bewerkstelligt werden, wenn die Masse pulverisirt und die Schwefelsäure in hinreichender Menge angewandt wird. Dieser Umstand verdient Aufmerksamkeit, da die Menge des Silbers noch sehr bedeutend ist. Pulverisirt man nicht die bei Digestion des Paracyansilbers mit Salpetersäure zurückgebliebene Masse, sondern löst diese in Schwefelsäure unter Einwirkung der Wärme auf, so geht diese Auflösung vor sich unter Entwickelung einer Gasart, welche nicht schweflige Säure ist, deren eigentliche Beschaffenheit jedoch ich noch nicht habe untersuchen können.

**) Nach Liebig's Bestimmung des Atomgewichtes des Kohlenstoffes = 75,854.

Carbazotsilber bilden, wonach das berechnete Atomgewicht desselben wird: 283,8.

Wenn man nun nochmals das Angeführte übersieht, so kommt man zu dem Resultate, dass sich beim Glühen des Cyansilbers eine gasförmige Verbindung bildet, welche sowohl ihrer Zusammensetzung nach als auch hinsichtlich ihres specifischen und Atomgewichtes mit dem Cyan übereinstimmt. Ungeachtet es in der Chemie nicht fehlt an vollkommenen Isomerien, so möchte doch die hier beschriebene isomerische Modification einer binären Verbindung die einzigste in ihrer Art sein, und da ich bei der unbedeutenden Quantität, welche man aus einer grossen Menge Cyansilber erhält, bisher nur im Stande gewesen bin, bei der Vergleichung mit dem Cyan eine Verschiedenheit im Geruche, in der Einwirkung auf die Respirationsorgane und in der Reaction auf Eisenoxydulsalze zu finden, so scheint es gewiss sehr wünschenswerth, dass die angeführten Versuche von mehr geübten Chemikern wiederholt werden möchten. Aber selbst wenn das genannte Carbazotgas sich als reines Cyan ausweisen sollte, so glaubte ich doch, dass die Zersetzungsverhältnisse des Cyansilbers mitgetheilt zu werden verdienten, theils wegen des Umstandes, dass dasselbe beim Glühen gerade die Hälfte seines Cyans verliert und die andere Hälfte als eine isomerische Modification zurücklässt, in Verbindung mit der ganzen Silbermenge, und theils weil diese Beobachtungen ein ähnliches Verhalten bei den meisten übrigen Cyanmetallen vermuthen lassen.

Ehe ich indessen die Resultate der Versuche, zu welchen ich in dieser Hinsicht veranlasst worden bin, mittheile, sollen noch erst einige Bemerkungen über das

Paracyan

vorangeschickt werden.

Wenn man die Verbindung des Cyans mit dem Quecksilber kennt, so weiss man auch, dass eine schwarze, kohlenartige Masse nach einer trocknen Destillation von dieser Verbindung zurückbleibt. Diese schwarze Substanz ist im Jahre 1837 von Johnston*) als von gleicher procentischer Zusammensetzung mit dem gasförmigen Cyan befunden worden. Johnston hat dieselbe Paracyan genannt und gefunden, dass diese isomerische

*) Annalen der Pharmacie, Bd. XXII. S. 280.

Modification des Cyans auch erhalten wird, wenn man die braunen Niederschläge glüht, die bei der bekannten freiwilligen Zersetzung der Blausäure entstehen, so wie auch bei der ebenfalls freiwilligen Zersetzung des von Alkohol absorbirten Cyangases. Fügt man nun hierzu noch, dass, wie Johnston auch gefunden hat, das Paracyan auflöslich ist in Schwefelsäure, und dass bei Zusatz von Wasser zu dessen Auflösung in Salpetersäure, eine Verbindung sich bildet, welche er Paracyansäure genannt hat, so ist diess so gut wie Alles, was bis jetzt über das Paracyan bekannt ist. Die Ursache davon, dass dieser interessante Körper von den Chemikern so wenig untersucht ist, liegt unläugbar darin, dass derselbe nach den bisher bekannten Methoden nur in so geringer Menge dargestellt werden kann.

Ungefähr 5 Monate, bevor ich diese feuerfeste Modification des Cyans beobachtete, hatte ich Cyankalium bereitet dadurch, dass ich Cyanwasserstoffsäure in eine alkoholische Lösung von Kalihydrat leitete. Das nach einer offenbar vollständigen Sättigung ausgeschiedene Cyankalium entsprach nicht der Menge des angewandten Kali's; — der angewandte Alkohol war stärker als 60 Procent — aber das erhaltene Cyankalium war für den gerade nöthigen Gebrauch hinreichend, und deswegen blieb ein Theil Cyankalium in dem Alkohol aufgelöst zurück.

Die *Zeit* ist ein Agens, auf welches bei den Operationen in den chemischen Laboratorien bisher unläugbar gar zu wenig Rücksicht genommen ist. Es scheint unzweifelhaft, dass Becquerel's „*Actions lentes*" Aufmerksamkeit verdienen, auch bei den chemischen Actionen im Kleinen. Ich wünschte zu erfahren, welche Veränderung im Laufe der Zeit das im Alkohol aufgelöste Cyankalium erleiden würde, wenn diese Auflösung dem Zutritte der atmosphärischen Luft nur in geringem Maasse ausgesetzt sei, und also zugleich der Alkohol langsam verdampfte. In dieser Absicht wurde an der Oeffnung der Flasche, in welcher die Cyankaliumlösung sich befand, mit Hülfe eines durchbohrten Korkes, eine in eine feine Spitze ausgezogene Glasröhre angebracht, so dass also der Apparat eine gewöhnliche Spritzflasche vorstellte.

Nach Verlauf einiger Tage fing an der innern Seite der Flasche sich eine schwarze Substanz abzusetzen an, deren Menge beständig zunahm, und da nach Verlauf von ungefähr 4 Monaten

der Geruch nach Cyanwasserstoffsäure durchaus verschwunden war, wurde die ganze Mischung in ein Becherglas ausgegossen, um langsam und vollkommen bis zur Trockenheit abgedampft zu werden. Das Product dieser Operationen war ein schwarzbraunes Pulver. In der Meinung, dass das aufgelöste Cyankalium während der langsamen Verdampfung und seiner augenscheinlichen Zersetzung in Wasser auflösliches kohlensaures Kali und einen in Wasser unlöslichen schwarzen Körper gebildet haben müsste, behandelte ich jenes schwarze Pulver mit kaltem Wasser, um das kohlensaure Kali auszuwaschen. Das Wasser nahm jedoch eine schön braunrothe Farbe an, ähnlich der Auflösung von doppelt-chromsaurem Kali, und beim Zusatz von einer verdünnten Säure zu dieser Auflösung entstand kein bemerkbares Aufbrausen. Die Auflösung äusserte eine stark alkalische Reaction auf Lakmuspapier, und als dieselbe in ein Becherglas hineinfiltrirt wurde, welches durch den Gebrauch einige Schrammen erhalten hatte, fand ich diese am folgenden Tage mit kleinen Krystallen besetzt, wie man sie auf ähnliche Weise mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak in Auflösungen findet, welche Spuren von Magnesia enthalten. Ich führe dieses an, weil es mir nicht glückte, durch Eindampfen der Auflösung Krystalle zu erhalten; gleichfalls glaube ich bemerken zu müssen, dass bei der Behandlung des schwarzen Pulvers auf Platinblech mit Salpetersäure und Ammoniak die eigenthümliche Reaction der Harnsäure sich zeigte. Es lässt sich freilich a priori nichts einwenden gegen die Möglichkeit einer Production der Harnsäure aus den hier angewandten Körpern, aber ich muss gestehen, dass es mir noch nicht möglich war, mehrere Kriterien zu erhalten für die Bildung der Harnsäure aus den hier angeführten Substanzen.

Es war jedoch nur die erste Quantität Wasser, welche eine gelbliche Farbe annahm; denn das später zum Auswaschen angewandte Wasser löste so gut wie nichts auf von der übrigen schwarzen und etwas schleimigen Masse. Diese Erscheinungen erklärten sich dadurch, dass jene gelbe Auflösung nach einiger Eindampfung sich als kohlensäurehaltig erwies und eine schwarze Substanz absetzte, welche dieselbe Beschaffenheit hatte wie das ursprüngliche Product, und es wurde jetzt durch Versuche erwiesen, dass dieses in reinem Wasser unlösliche Product, welches beim Verbrennen eine gewisse Quantität von kohlensaurem Kali

hinterliess, in kaustischem und kohlensaurem Kali auflöslich war. Beim Glühen desselben mit chromsaurem Bleioxyd entwickelte sich ein Gas, welches gleiche Atome Kohlenstoff- und Stickstoffgas enthielt, so dass es als ausgemacht angesehen werden kann, dass bei einer langsamen Decomposition des Cyankaliums sich unter Verdampfung des Alkohols eine chemische Verbindung bildet von Paracyan mit Kali, deren quantitative Verhältnisse ich diessmal nicht untersucht habe, da es mir hier nur darum zu thun war, ein Material zu finden für eine nicht unbeträchtliche Production des Paracyans. Es ist nämlich eine der besonders charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers und seiner Verbindungen, dass er auflöslich ist in concentrirter Schwefelsäure, und dass Wasser, wenn man davon mehr als *ein* Volumen der Schwefelsäure zusetzt, das Paracyan in chemisch reinem Zustande ausscheidet.

Es ist mir aber gelungen, eine einfachere Darstellungsmethode für das Paracyan zu finden. Theils war es die Vermuthung einer Aehnlichkeit der Zersetzungsverhältnisse des Cyansilbers mit andern Cyanmetallen, welche mich veranlasste, einige Versuche in dieser Hinsicht anzustellen, und theils die Analogie zwischen der angeführten Verglimmungserscheinung mit der bekannten ähnlichen Beobachtung beim Glühen der Doppelcyanüre des Eisens. „Wenn man Eisen-Ammoniumcyanür in einer Retorte destillirt, so entweichen zuert Wasser und Cyanammonium, und darauf Stickstoffgas. Erhitzt man das am Ende der Operation zurückbleibende Kohleneisen, so kommt dasselbe gleichsam in Brand und scheint in Sauerstoffgas zu brennen, wobei Stickstoff mit Heftigkeit sich entwickelt. Auf ähnliche Weise verhält sich das Berlinerblau, nur dass bei der Erhitzung desselben wenig Cyanammonium und viel kohlensaures Ammoniak sich bildet“ *).

Nachdem vorläufig einige präliminäre Versuche angestellt worden waren, wurde eine kleine Glasretorte mit reinem trocknem Berlinerblau gefüllt und mit dem einen Halse einer doppelt-tubulirten Glaskugel verbunden; die andere Oeffnung wurde mit einer grösseren Vorlage auf die Weise in Verbindung gesetzt, dass dieselbe horizontal über der Glaskugel sich befand, und aus derselben ging ein Glasrohr in eine Woulf'sche Flasche hinein,

*) Berzelius's Lehrbuch der Chemie. 3. Th.

welche etwas Wasser enthielt und mit einer gebogenen Gasentwickelungsröhre versehen war, um das sich entwickelnde Gas über Kali auffangen zu können.

Nach vollendetem Glühen enthielt die Kugel eine braungefärbte Flüssigkeit und war ganz besetzt mit etwas bräunlich gefärbten langen prismatischen Krystallen, welche mit der Flüssigkeit aufgelöst wurden, und diese wurde mit Wasser verdünnt. Die Auflösung reagirte alkalisch und gab mit Barytauflösung einen Niederschlag, der mit starkem Aufbrausen in Salpetersäure sich auflöste. Jetzt wurde zu der Flüssigkeit in der Kugel so lange verdünnte Salpetersäure gesetzt, bis Barytsalze nicht mehr gefällt wurden, oder bis die Kohlensäure ausgetrieben war. Die jetzt gebildete neutrale Flüssigkeit gab mit Eisenoxydsalzen kein Berlinerblau, aber erzeugte im salpetersauren Silber ein Präcipitat, welches alle Eigenschaften des Carbazotsilbers hatte. Auch die grössere Vorlage war ganz voll besetzt mit ähnlichen Krystallen, deren theilweise unbedeutend braune Farbe herzurühren schien von mechanisch mit fortgerissenen Partikeln des Materials. Sie rochen stark nach Ammoniak mit einem eigenthümlichen Nebengeruche und brachten durchaus gleiche Reactionen hervor wie die vorher angeführten. Unläugbar verdienen diese Krystalle quantitativ untersucht zu werden, und wenn man sich erinnert, dass das Cyanammonium in Würfeln krystallisirt und dass dasselbe so flüchtig ist, dass sein Gas bei 22° eine Quecksilbersäule von 0,45 Meter trägt, während die hier betrachteten Krystalle sogar in dem Halse der glühenden Retorte sich abgesetzt hatten, so muss man einräumen, dass die beschriebenen Beobachtungen in hohem Grade die Gegenwart einer gasförmigen isomerischen Modification des Cyans vermuthen lassen.

Das Wasser in der Woulf'schen Flasche hatte den eigenthümlichen Geruch des Carbazots und enthielt nur Spuren von kohlensaurem Ammoniak, und was endlich das sich entwickelnde Gas betrifft, so wurde dasselbe vollständig von Kali absorbirt.

Schon aus diesen Bemerkungen kann man schliessen, dass hier nicht die Rede sein kann von der Bildung von Kohleneisen in dem zurückbleibenden schwarzen Residuum. Dieses Residuum hat durchaus keine pyrophorischen Eigenschaften, wenn man es in der Retorte kalt werden lässt. Bringt man es dagegen an die Luft, während es noch warm ist, so verbrennt es wie Schiess-

pulver mit Heftigkeit. Digerirt man es mit Salpetersäure, so bekommt die zurückbleibende Substanz eine bläuliche Farbe, welches davon herzurühren scheint, dass die vollständige Zersetzung grösserer Quantitäten von Berlinerblau schwierig auf einmal bewerkstelligt werden kann, weswegen auch das mittelst Wasser aus der Auflösung des Residuums in Schwefelsäure ausgeschiedene Paracyan nicht ganz das braunfarbige Aussehen des Paracyans hat.

Leichter erhält man diesen Körper im reinen Zustande durch Glühen von Ferrocyanblei, wobei jedoch als allgemeine Regel zu bemerken ist, dass das durch Glühen von Cyanverbindungen gebildete Paracyan ein wenig zugänglich ist für auflösende Agentien, und dass erst beim Reinigungsprocesse mit Schwefelsäure dasselbe im chemisch reinen Zustande dargestellt werden zu können scheint. Lässt man das ausgewaschene Ferrocyanblei langsam trocknen, so dass es stückweise geglüht werden kann, und bringt man ein solches eben geglühtes Stück an die Luft, so reducirt sich das Blei auf der ganzen Oberfläche zu unendlich vielen regenbogenfarbigen Kugeln *).

Nach dem Angeführten scheint es nicht zu bezweifeln zu sein, dass die meisten Cyanmetalle beim Glühen Paracyanverbindungen hinterlassen. Wir wollen jetzt in der Kürze das Paracyan betrachten.

Dieser Körper ist bekanntlich braun und pulverförmig von Aussehen. Er ist unlöslich in Wasser und in Alkohol, aber auflöslich ohne Hülfe der Wärme in concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, in kaustischem und kohlensaurem Kali. Die merkwürdige Zersetzung der Auflösung in Schwefelsäure ist schon vorhin erwähnt worden, aber was ganz besonders das Paracyan interessant zu machen scheint, ist seine Eigenschaft, in der Verbindung mit Silber sich mit Quecksilber amalgamiren zu können. Dieses Amalgam besitzt eine ungewöhnliche Härte und ist krystallinisch. Das Atomgewicht des Paracyans ist 137.

*) Diese Reduction geschieht noch besser, wenn man stark auf das glühende Stück bläst. Hierbei entwickelt sich eine rauchähnliche Masse in bedeutender Menge. Denkt man sich eine grössere Quantität Ferrocyanblei nach dem Glühen in den Brunner'schen Phosphorsäurebilder gebracht, so ist es wohl möglich, dass bei dieser Operation sich neue gasförmige Verbindungen bilden können.

Einige Bemerkungen über das Paracyansilber mögen hier noch Platz finden. Wie angeführt wurde, hat diese Verbindung ein aschgraues poröses Aussehen; unter dem Hammer nimmt dieselbe einen vollkommenen Metallglanz an und gleicht dann in mancher Hinsicht dem Wismuth. Das Paracyansilber ist hart und spröde und lässt sich leicht zu dem feinsten Pulver zerstossen, welches dann schwärzlich ist. Merkwürdig ist seine Schwerschmelzbarkeit. Da der erste in dieser Hinsicht angestellte Versuch, nämlich nach der Mischung mit Chlorcalcium, durchaus nicht zu irgend einem Resultate führte, indem das pulverisirte Paracyansilber nach dem Glühen unverändert sich in der Chlorcalciummasse wieder fand, so wurde eine andere Quantität in einem hessischen Tiegel mit Magnesia umgeben und bedeckt, und nun anderthalb Stunden lang in dem Sefström'schen Schmelzofen dem höchsten Hitzegrade ausgesetzt, welchen man auf diese Weise erzeugen kann. Durch diese Operation war der grösste Theil des Paracyansilbers verwandelt worden in eine unendliche Menge ganz kleiner runder Körner, zwischen welchen nur ein einziges etwas grösseres sich befand, welches 25 Gran wog. Dieses löste sich in Salpetersäure zu einer durchaus wasserhellen Flüssigkeit auf, und nachdem das Silber durch Chlorwasserstoffsäure war ausgeschieden worden, fand sich in der durch Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit mittelst phosphorsauren Natron-Ammoniaks eine bedeutende Menge Magnesia. Hieraus geht deutlich hervor, dass der Kohlenstoff des Paracyans Magnesia reducirt und dass das metallische Radical derselben sich mit dem Silber verbunden hatte. Eine dritte Quantität wurde in einem Kohlentiegel 30 Minuten lang der Hitze eines Schmelzofens auf Baerum's Eisenwerke ausgesetzt, ohne jedoch ein anderes Resultat zu erhalten. Einige wenige Körner waren freilich reducirt, das Uebrige aber war unverändert in Form und Aussehen.

XXXIII.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Ferrocyankalium und über die medicinische Blausäure.

Von

Harald Thaulow.

(*Förhandl. vid de Skand. Naturf. IIIge Möte; Juli* 1842.)

Bekanntlich benutzt man ziemlich allgemein in Deutschland die Zersetzungsproducte des Amygdalins durch die süsse Mandelmilch anstatt des leicht veränderlichen und immer ungleich starken *Acid. hydrocyanic.* Der Wunsch einer Vergleichung zwischen der Stärke des, nach der für Norwegen geltenden Vorschrift bereiteten, *Acid. hydrocyanic. alcoholisat.* und der durch Vermischung des Amygdalins mit süsser Mandelmilch gebildeten Blausäure, veranlasste mich, das erstere Präparat einer Untersuchung zu unterwerfen, und das dabei erhaltene Resultat, dass die Menge der wasserfreien Blausäure in dem gebildeten Destillat ziemlich genau und constant die Hälfte der Blausäure beträgt, welche durch Berechnung in dem angewandten Ferrocyankalium gefunden wird, hatte eine genauere Untersuchung zur Folge über die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Ferrocyankalium.

In den meisten Ländern bereitet man die sogenannte medicinische Blausäure nach Geiger's Vorschrift, wonach eine bestimmte Menge Ferrocyankalium mit der halben Quantität concentrirter Schwefelsäure vermischt, mit Wasser verdünnt und das Ganze der Destillation unterworfen wird. Diese Vorschrift gründet sich auf die Resultate von 4 von Geiger und Hesse ausgeführten Versuchen (Annalen d. Pharmac. 1832. 2. Bd. S. 318 ff.), welche nur den Zweck gehabt zu haben scheinen, das möglichst beste Verhältniss zwischen der Säure und dem Blutlaugensalze aufzufinden, um die grösste Menge Blausäure zu erhalten. Von 3 Theilen Schwefelsäure auf 4 Th. Blutlaugensalz ging man bei den folgenden zwei Versuchen herunter bis zu 2 Th. Schwefelsäure, bis man bei dem vierten Versuche nur 1½ Theile anwandte und dabei fand, dass man bei dem genannten Verhältnisse von 1 Th. Schwefelsäure auf 2 Theile Ferrocyankalium die grösste Menge Blausäure erhält. Dass dieses Verhältniss sich nicht auf

genaue stöchiometrische Berechnungen gründet, ersieht man schon daraus, dass diese Quantität Schwefelsäure um 35,9 Proc. zu klein ist, um beide Basen des Blutlaugensalzes zu neutralisiren, und um 10 Procent zu gross, um das Cyankalium allein zu zersetzen.

Indessen ist es doch bekannt, dass das nach Geiger's Vorschrift bereitete Präparat vielleicht niemals dieselbe Menge an wasserfreier Blausäure enthält, und dass sogar, wie Duflos *) sagt, ohne besondere Schuld des Präparators die Stärke der Blausäure, bei verschiedenen Destillationen mit denselben Quantitäten, von 2½ Proc. bis auf 1½ Proc. heruntergehen kann.

Die Ursache dieser Erscheinung ist nicht bekannt, und ob auch eine Veränderlichkeit im Blausäuregehalte möglicher Weise herrühren kann von der ungleichen Reinheit des Blutlaugensalzes, so wie von der grösseren oder geringeren Concentration der Schwefelsäure, endlich von der vielleicht weniger zweckmässigen Construction der Apparate und von dem vielleicht nicht vollständig gleich bleibenden Verhalten bei der Ausführung der Destillation, so scheint doch ein so grosser Unterschied, wie der oben angeführte, aus diesen Umständen sich kaum erklären zu lassen. Ueberhaupt scheint die Einwirkung der Sauerstoffsäuren auf das Ferrocyankalium noch wenig untersucht zu sein; ein aufklärender Beitrag hierzu dürfte deswegen nicht für überflüssig gehalten werden. Das Blutlaugensalz ist bekanntlich nach neueren Theorien eine Verbindung von Kalium mit dem hypothetischen Radical Ferrocyan, oder, mit andern Worten, ein leicht auflösliches Ferrocyanür. Nun sagt Liebig **): „Werden die in Wasser löslichen Ferrocyanüre mit anderen verdünnten Säuren zum Sieden erhitzt, so wird die Ferrocyanwasserstoffsäure abgeschieden; sie zerfällt bei dieser Temperatur in Blausäure, welche entweicht, und in weisses kaliumhaltiges Eisencyanür, das an der Luft Sauerstoff absorbirt und blau wird.“ Abgesehen von dem etwas Gezwungenen in dieser Erklärung, dass nämlich das Blutlaugensalz von dem allgemeinen Verhalten der Haloïdsalze gegen Sauerstoffsäuren abweichen sollte, da man ferner im Stande ist,

*) Theorie und Praxis der pharmaceutischen Experimental-Chemie, S. 82. 1840.

**) Geiger's Handbuch d. Pharmacie. Organische Chemie. S. 635.

durch Einwirkung der Hydrothionsäure auf Ferrocyanblei die Ferrocyanwasserstoffsäure zu isoliren, so würde es vielleicht auch schwierig sein, die Absorption des Sauerstoffes durch das zurückbleibende „kaliumhaltige Eisencyanür" hinlänglich zu beweisen. Auch scheint es wenig erklärlich zu sein, wie diese Sauerstoffabsorption eine dem Berlinerblau ähnliche Farbenveränderung in einer Salzmasse hervorbringen könnte, in welcher sowohl Kalium wie das Eisen als an Cyan gebunden angesehen werden müssen, und wirklich glaube ich, durch von mir ausgeführte Versuche, welche unten mitgetheilt werden sollen, beweisen zu können, dass die angeführte Erklärung kaum übereinstimmend ist mit der Wirklichkeit. Ferner sagt Liebig *): „Alle Methoden, nach welchen die Blausäure durch Destillation dargestellt wird, liefern dieses energische Präparat nie von gleicher Beschaffenheit und Stärke; selbst bei Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln enthält diess Destillat nur $^4/_5$ von derjenigen Quantität Blausäure, welche der Rechnung nach darin enthalten sein sollte, was unstreitig daher rührt, dass bei der Zersetzung des Blutlaugensalzes ein Theil des Kali's als Cyankalium in Verbindung mit dem Eisencyanür zurückbleibt." Es muss indessen einleuchtend sein, dass, wenn die Ursache davon, dass man nicht die ganze berechnete Menge der Blausäure erhält, darin läge, dass ein Theil Cyankalium unzersetzt zurückbleibt, dieses Verhältniss constant sein muss, und in solchem Falle würde dieser Umstand bei einem Präparate wie dieses in der praktischen Pharmacie von durchaus unwesentlichem Einflusse sein. Aber damit ist noch keine Erklärung gegeben über die veränderliche Stärke der medicinischen Blausäure. Ausserdem muss man bemerken, dass Liebig in dem Worte „unstreitig" an dieser Stelle selbst einen Zweifel zu erkennen gegeben hat hinsichtlich der unfehlbaren Richtigkeit seiner Behauptung, und was endlich die angeführten $^4/_5$ Theile betrifft, so ist diese Quantität durchaus nicht übereinstimmend mit den bei folgenden Versuchen gefundenen Resultaten.

Diese Versuche wurden angestellt mit Anwendung von reinem Ferrocyankalium und mit reiner Schwefelsäure von 1,82 spec. Gew. Sie wurden ausgeführt mit Hülfe des Liebig'schen Kühlapparates, mit welchem eine tubulirte Glasretorte auf die Art ver-

*) A. a. O. S. 627.

bunden war, dass der Hals der Retorte mit dem Kühlrohr einen Winkel von ungefähr 145 Graden bildete. Die Retorte wurde schwimmend erhalten in einer mit kochender Chlorcalciumlösung angefüllten Schale, und als Vorlage diente ein Becherglas mit einer verdünnten Silberlösung, indem das unterste Ende des Kühlrohrs beständig einige Linien unter der Oberfläche der Auflösung gehalten wurde. Da bei der augenblicklichen Zersetzung der überdestillirenden Blausäure genau begrenzte Ströme von weissem Cyansilber sich bildeten, so konnte auch der Gang der Operation genau verfolgt werden. Endlich muss ich noch bemerken, dass sämmtliche im Folgenden angeführten Zahlengrössen sich beziehen auf 51 Gran Ferrocyankalium, als die Menge, welche die norwegische Pharmakopöe vorschreibt zur Darstellung der officinellen alkoholischen Blausäure.

Uebereinstimmend mit dieser Vorschrift wurde bei einigen Versuchen, welche nur zum Zwecke hatten, die Menge der wasserfreien Blausäure in dem nach dieser Vorschrift bereiteten Destillat zu bestimmen, 26 Gran Schwefelsäure von dem oben angeführten spec. Gew. angewandt. Die Mittelmenge von einigen am meisten übereinstimmenden Analysen gab 9,62 Gran wasserfreier Blausäure, und da die Menge, welche bei der vollständigen Zersetzung des ganzen Materials müsste erhalten werden können, 19,7 Gran beträgt, so sieht man also, dass diese gleich ist dem Doppelten der Menge, welche durch den Versuch gewonnen wurde.

Ohne Rücksicht auf den Umstand, dass man bei der Destillation des Blutlaugensalzes mit Schwefelsäure keine vollständige Zersetzung in Cyanwasserstoffsäure und schwefelsaure Salze zu Wege bringen kann, wurde nun bei den zunächst folgenden Versuchen, in Analogie mit dem Verhalten bei der Salpetersäure-Destillation, eine so grosse Menge Schwefelsäure angewandt, dass im Falle einer vollständigen Zersetzung gerade doppeltschwefelsaure Salze, also 76,5 Gran gebildet werden mussten.

Mit dieser Quantität wurde dreimal die Destillation vorgenommen, indem die Operation immer so lange fortgesetzt wurde, als sich noch Cyansilber in der Vorlage bildete. Die Menge der wasserfreien Blausäure betrug 9,52, 9,73 und 9,19 Gran, woraus sich also ergiebt, dass die Vergrösserung der Schwefelsäuremenge keine Veränderung im Resultate hervorbringt, sondern

nur einen unvermeidlichen grösseren oder geringeren Gehalt an freier Schwefelsäure im Destillate veranlasst. Jedoch ist die Blausäuremenge nur dann nahe constant, wenn die Destillation nicht bis zur vollkommenen Trockenheit des Residuums fortgesetzt, sondern unterbrochen wird, sobald die Bildung des Cyansilbers in der Vorlage aufgehört hat. Verdünnt man die Schwefelsäure mit 1½ bis 2 Unzen Wasser, und geht die Destillation ununterbrochen rasch vorwärts, so ist die Mischung in der Retorte noch vollkommen flüssig, wenn die Production von Cyansilber aufgehört hat. Filtrirt man das Fluidum in der Retorte vom Sedimente ab, so findet man in demselben keine Spur von Eisen oder Cyan, und das Sediment selbst behält seine *grüne* Farbe, welche es bei der ersten deutlichen Einwirkung der Schwefelsäure erhielt.

Auf andere Art verhält sich ein Versuch, der ebenfalls mit derselben Säure- und Salzmenge ausgeführt wurde, bei dem aber die Destillation bis zur Trockenheit des Residuums fortgesetzt wurde, und noch einige Zeit nachher (15 Minuten) wurde das Chlorcalciumbad im Kochen erhalten. In den ersten 10 Minuten blieb noch die Vorlage mit dem Kühlrohre in Verbindung, indem die Temperatur des Salzbades, welche während der übrigen Destillationszeit 125° C. nicht überstiegen hatte, bis 135° vermehrt wurde, und erst bei den letzten 5 Minuten wurde die Vorlage gegen ein Becherglas mit reinem Wasser umgetauscht, während das Chlorcalciumbad eine Temperatur von 140° C. erreicht hatte.

Bei diesem Versuche betrug die Menge der wasserfreien Blausäure 10,21 Gran. Aber auch das Wasser des Vorlageglases enthielt, ausser viel freier Schwefelsäure, etwas Cyan und noch einen Körper mit einem stechenden Geruche, hinsichtlich dessen ich nicht im Stande bin, mit Sicherheit nachzuweisen, ob derselbe von Ameisensäure, oder von schwefliger Säure, oder vielleicht von einer Mischung beider herrührte.

Merkwürdiger indessen war das Verhalten, welches bei dem Rückstande in der Retorte beobachtet wurde. Derselbe hatte, gleich nachdem das Feuer unter der Retorte war weggenommen und diese vom Kühlrohre gelöst worden, ein poröses Aussehen und eine Farbe, welche durchaus der des schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaks gleich war. Er wurde mit 2 Unzen Wasser übergossen und darauf vollständig ausgewaschen, worauf er

18 Gran eines Körpers von der schönsten blauen Farbe lieferte, welche jedoch nicht mit der des Berlinerblau's Aehnlichkeit hatte, sondern eher wie Indigo aussah. Das aufgegossene Wasser war, nachdem es von dem blauen Residuum abfiltrirt war, vollkommen klar und farblos, aber reagirte stark sauer. Zufälliger Weise wurde ich daran verhindert, sogleich den Inhalt desselben gesauer zu untersuchen, und als ich nach Verlauf von 3—4 Stunden diese Untersuchung beginnen wollte, war es gelb geworden und glich einer concentrirten Auflösung von Blutlaugensalz. Es war ein klares Wetter und das Filtrat in einem Becherglase hatte an einer hellen Stelle gestanden, ohne jedoch unmittelbar den Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen zu sein; aber da ich vermuthete, dass die erwähnte Farbenveränderung dem Einflusse des Lichtes zugeschrieben werden müsste, so wurde die Auflösung jetzt direct der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt. Nach Verlauf einiger Minuten fing gleichsam in der Mitte des Fluidums eine schwache hellblaue Wolke sich zu bilden an, welche schnell an Grösse zunahm, und ehe eine Stunde verflossen war, war die Flüssigkeit undurchsichtig geworden und zeigte jetzt die schönsten Nüancen von Blau und Violett durch das Grüne zum Bräunlichrothen, je nachdem das Glas gegen das einfallende oder das reflectirte Licht gehalten wurde. Nachdem es zwei Tage ruhig gestanden hatte, hatte sich eine geringe Menge eines dunkelblauen Niederschlages gebildet, und jetzt wurde bei der Filtration wieder eine wasserhelle Flüssigkeit erhalten.

In dieser Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure genau mit kohlensaurem Kali gesättigt. In der dadurch gebildeten neutralen Auflösung wurde kein Eisen gefunden; dagegen brachte die Flüssigkeit selbst Niederschläge hervor, nämlich in Kupfersalzen einen schmuzig graubraunen; in Eisenoxydsalzen einen schön grünen; in Eisenoxydulsalzen einen schmuzig grünen, der durch Hinstehen sich nicht veränderte; in Silbersalzen einen schmuzig braunen Niederschlag, welcher beim Uebergiessen mit Salpetersäure Kohlensäure entwickelte und ein schwereres schmuzig gelbes Pulver zurückliess. In Zinksalzen bildete die angeführte Flüssigkeit kein Präcipitat; hingegen brachte sie, nach Zersetzung mit salpetersaurem Baryt, in Bleisalzen einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag hervor.

Ungeachtet ich noch nicht vermag, diese Reactionen und Er-

scheinungen zu erklären, so wie jeder Versuch, sie unter denselben Verhalten und denselben Bedingungen wiederum hervorzubringen, bis jetzt vergeblich gewesen ist, so habe ich doch gerade aus diesem Grunde es nicht unterlassen wollen, diese Details mitzutheilen als einen Beitrag zu der Thatsache, dass die Umstände, welche Modificationen der Cyanverbindungen hervorbringen können, oft unberechenbar sind *).

Gerade während ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, machte ich auch die vorher mitgetheilte Beobachtung, dass das Cyansilber selbst in sehr verdünnter Salpetersäure auflöslich ist. Da nun bei der Bestimmung der Menge der wasserfreien Blausäure mit Hülfe des salpetersauren Silbers durch jedes Minimum des gebildeten Cyansilbers eine entsprechende Menge Salpetersäure frei gemacht wird, so muss hier nothwendig die Vermuthung entstehen, dass diese, wenn gleich nicht erwärmte, Salpetersäure möglicher Weise im Stande sei, eine gewisse Quantität Cyansilber zurückzuhalten, und die Bestätigung dieser Vermuthung würde dann natürlicher Weise eine wichtige Correction bei sämmtlichen bisher ausgeführten Bestimmungen der wasserfreien Blausäuremenge in einer Flüssigkeit veranlassen.

Während bei den vorhergehenden Versuchen für einen beständigen Ueberschuss an salpetersaurem Silber in der Vorlage gesorgt war, wurde jetzt, um hinsichtlich des so eben angeführten Umstandes Aufklärung zu erhalten, bei einem neuen Versuche mit 26 Gran Schwefelsäure das Becherglas nach und nach mit salpetersaurem Silber versehen auf die Art, dass die Cyanwasserstoffsäure in geringer Menge vorherrschend war. Ungeachtet in der vom gebildeten Cyansilber abfiltrirten Flüssigkeit beim Zusatz

*) Ungeachtet in Bezug auf das angeführte schöne grüne Präcipitat in den Eisenoxydsalzen kein besonderer Grund vorhanden ist für die Annahme einer möglichen Identität desselben mit der Eisenverbindung, welche Pelouze beschreibt in seiner Abhandlung: „über eine neue Verbindung des Cyans mit Eisen", Annalen der Pharmacie, Bd. 29. S. 36, so kann ich doch nicht unterlassen, hier diese Abhandlung in Erinnerung zu bringen, da der Verf. darin bemerkt, dass diese neue grüne Verbindung, welche durch Einwirkung des Chlorgases auf das Ferrocyankalium u. a. hervorgebracht wird und welche folgende Zusammensetzung hat:

$$Fe\,Cy_3 + Fe\,Cy_6 + 5\,H_2O,$$

„sich unter ziemlich vielen Umständen bildet." Eine schöne grüne Cyaneisenverbindung habe ich auch erhalten durch Glühen von Berlinerblau in der Form kleiner zusammenhängender Stücke in einer Retorte, und durch Digeriren der geglühten Masse mit verdünnter Salpetersäure.

von Chlorwasserstoffsäure keine Reaction erhalten wurde, so wurde doch, zu noch grösserer Sicherheit, diese Flüssigkeit vorsichtig bis zur Trockenheit eingedampft. Aber auch diese Operation hatte hinsichtlich der Auflöslichkeit des Cyansilbers ein *negatives* Resultat. Dagegen wurde bei dieser Gelegenheit unerwartet ein anderer Körper gefunden, dessen Gegenwart bisher noch nicht war bemerkt worden, da kein Grund vorhanden gewesen war, ein Fluidum abzudampfen, in welchem man ausser ein wenig salpetersaurem Silber nur die Gegenwart von Schwefelsäure erwarten konnte. Nach der Eindampfung zeigte sich nämlich eine kleine Menge eines salzähnlichen Beschlages, welcher sublimirt war, und bei viermaliger Wiederholung derselben Operation reagirte dieser Beschlag stets auf *Ammoniak*.

Diese Beobachtung ist nicht ohne Interesse und sie scheint sogar in praktischer Hinsicht von Wichtigkeit zu sein, da man wegen der Uebereinstimmung in den gefundenen Resultaten annehmen zu können scheint, dass *Ammoniak ein beständiger Begleiter der medicinischen Blausäure sei*. Aber man muss hierbei den Umstand nicht aus den Augen verlieren, dass die Gegenwart des Ammoniaks im Destillate erst nachgewiesen worden ist, nachdem die Cyanwasserstoffsäure durch salpetersaures Silberoxyd zersetzt worden ist unter Ausscheidung von freier Salpetersäure, und es muss also hier zuerst die Frage zu beantworten gesucht werden, ob nicht das Ammoniak erst *im Destillate selbst* kann gebildet worden sein, eben erst durch diese bekannte Zersetzung veranlasst.

Da die *Analogie* als Beweis dienen kann in dem Falle, wo eine Frage durch directe Versuche schwierig bewiesen werden zu können scheint, so ist es merkwürdig genug, dass es wirklich in der Chemie nicht an Beispielen fehlt, dass Ammoniak bei der Einwirkung einer Wasserstoffsäure auf salpetersaure Salze sich bildet. Leitet man nämlich (nach Johnston?) Hydrothionsäure in eine *erwärmte* Auflösung eines salpetersauren Metallsalzes, so findet man nach Abscheidung des Schwefelmetalles in der Flüssigkeit beständig Ammoniak. Aber unläugbar bietet die Analogie allein nur eine vage und keinesweges hinreichende Stütze dar für die richtige Erklärung chemischer Processe. Die Zersetzung der Metallsalze durch die Hydrothionsäure ist, wie bekannt, abhängig und begleitet von ganz anderen Umständen, als das Ver-

halten sich bei den wenigen Metallsalzen zeigt, welche von der Cyanwasserstoffsäure zersetzt werden, und durchaus findet bei der hier beschriebenen Zersetzung des Silbersalzes keine Erwärmung statt.

Wir können also hier das Ammoniak nicht für ein durch die Operationsmethode entstandenes *zufälliges* Zersetzungsproduct halten, und was auch von einer andern Seite für die beständige Anwesenheit des Ammoniaks in der eben destillirten medicinischen Blausäure zu sprechen scheint, ist die bekannte freiwillige Zersetzung dieses Präparates. Betrachtet man die anorganische und die organische Natur als zwei Individuen verschiedenen Geschlechts, so spielt das Cyan eine vollkommen hermaphroditische Rolle. In der anorganischen Natur ist das Cyan ein Element, ein *Corpus halogenium*, mit allen Eigenschaften eines solchen Körpers; in der organischen Natur dagegen hört es gleichsam auf Cyan zu sein, es ist hier eine Kohlenstickstoffverbindung, eine organische Verbindung, mit allen Neigungen derselben zu Metamorphosen und Zersetzungen. Ist es nun eben so unwahrscheinlich als schwierig zu beweisen, dass das Cyan durch seine Verbindung mit Wasserstoff austreten sollte aus der unorganischen Natur, aus der Reihe der eigentlichen kräftigen Wasserstoffsäuren, und der organischen Natur anheimfallen, so muss man fragen: was ist die Ursache davon, dass die medicinische Blausäure im Allgemeinen sich von selbst zersetzt? weswegen findet diese Zersetzung *zuweilen nicht* statt? und woher kommt es, dass dieselbe, nach Liebig, durch Zusatz einer geringen Menge von einer *Mineralsäure* bestimmt verhindert wird?

Alle diese Fragen scheinen auf befriedigende Weise beantwortet werden zu können, wenn man sich Ammoniak im Destillate denkt. Auch Ammoniak ist ein hermaphroditischer Körper nach dem oben entworfenen Bilde. Reagirt eine Flüssigkeit, welche Cyanwasserstoffsäure enthält, auf Ammoniak, so ist dieses als Ammonium in Verbindung mit Cyan, und es ist bekannt, wie leicht und schnell diese Verbindung im aufgelösten Zustande sich zersetzt. Freilich ist die Ammoniakmenge in der destillirten Blausäure verhältnissmässig sehr unbedeutend, und man könnte deswegen die Einwendung machen, dass, wenn diese geringe Menge Cyanammonium zersetzt wäre, die zurückbleibende Cyanwasserstoffsäure gegen eine weitere Veränderung geschützt sein müsste.

Aber da Liebig's Theorie des Gährungsprocesses durchaus mit der Wirklichkeit übereinstimmt, so weiss man auch, dass eine organische Verbindung, deren Elemente in Begriff stehen, sich zu neuen Verbindungen zu vereinigen, im Stande ist, andere, mit welchen sie in Berührung kommt, gleichsam anzustecken und diese zu veranlassen, eine wesentliche Veränderung zu erleiden, und dieses Verhalten kann man sich auch im genannten Falle als hier vorhanden denken. Auch der merkwürdige Einfluss der Mineralsäuren auf die medicinische Blausäure findet dann eine wahrscheinliche Erklärung, wenn man sich vorstellt, dass die grosse Verwandtschaft dieser Säuren zu den Alkalien das Ammoniak hindert, die Rolle eines organischen Körpers zu spielen, und wenn die Blausäure zuweilen durch Hinstehen sich nicht zersetzt, so ist wahrscheinlich eine Quantität Schwefelsäure mit in's Destillat übergegangen *).

Diese Hypothesen machen indessen keinen Anspruch auf unmittelbare Anerkennung, um darauf genügende Beweise zu gründen für die constante Anwesenheit des Ammoniaks in der medicinischen Blausäure. Auf keine Weise lässt sich diese Frage durch directe Versuche entscheiden, ohne Zersetzung der Blausäure durch salpetersaures Silber, da das Cyanammonium bekanntlich eben so leicht flüchtig wie leicht zersetzbar ist. Es müssen deswegen die Beweise aus mehr befriedigenden Quellen geholt werden, und hier verlassen wir die medicinische Blausäure, um wiederum zu der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Ferrocyankalium zurückzukehren.

*) Diese Vermuthung findet durch Geiger's eigene Bemerkung in der angeführten Abhandlung S. 319 ihre Bekräftigung; es heisst nämlich dort hinsichtlich der älteren Vorschrift von 3 Drachmen „Einfach-Schwefelsäurehydrat" auf 4 Drachmen Blutlaugensalz: „Nach dieser Vorschrift erhält man eine vollkommen reine Säure, *welche mehrere Jahre lang, ohne irgend eine Veränderung zu erleiden, aufbewahrt werden kann.*" Die mögliche Gegenwart von Schwefelsäure im Destillate ist indessen bei dem nach dieser Vorschrift von Geiger und Hesse angestellten Versuche nicht Gegenstand einer genaueren Untersuchung gewesen, da nur angeführt wird, dass „etwas von dieser Blausäure" (deren ganze Menge 38 Drachmen betrug) „einer freiwilligen Verdampfung überlassen wurde, bis kein Geruch mehr bemerkt werden konnte, und ein vollkommen geschmackloses, durchaus nicht sauer reagirendes Wasser hinterliess," und doch ist es ein *a priori* beweisbares Factum, dass bei einer Operation mit 3 Drachmen Schwefelsäure auf 4 Drachmen Salz, wobei „die Destillation fortgesetzt wurde, bis das Residuum trocken geworden war," durchaus Schwefelsäure im Destillate vorhanden sein musste.

Durch die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche scheint es ausgemacht zu sein, dass eine bedeutende Vermehrung der Schwefelsäure bei der Destillation keine wesentliche Vergrösserung oder Verminderung der absoluten Blausäuremenge des Destillates hervorbringt. Ohne den aus den folgenden Versuchen hervorgehenden Resultaten vorgreifen zu wollen, muss hier doch bemerkt werden, dass diese Resultate sich besser erklären zu lassen scheinen, wenn wir im Folgenden das Blutlaugensalz nach der älteren Theorie betrachten als ein Doppelsalz von Cyankalium und Cyaneisen, welches so zusammengesetzt ist, dass die Kaliummenge, um oxydirt zu werden, doppelt so viel Sauerstoff erfordert als das Eisen und also aus 2 At. Cyankalium und 1 At. Cyaneisen besteht. Da nun bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf dieses Doppelsalz das Cyaneisen durchaus keine Zersetzung erleidet, und da, wie angeführt wurde, die nach Geiger's Methode gebräuchliche Menge von 26 Gran concentrirter Schwefelsäure, wenn man immer diese „concentrirte" Säure als das erste Hydrat der wasserfreien Schwefelsäure betrachtet, der Berechnung nach um 10 Proc. zu gross ist, um das Cyankalium allein zu zersetzen, so muss es wünschenswerth sein und in praktischer Hinsicht zugleich von Wichtigkeit, durch eine genauere Untersuchung mit einer Schwefelsäure von *bestimmtem specifischem* Gewichte Aufklärung darüber zu erhalten, in wiefern ein geringer Ueberschuss von Schwefelsäure zur Zersetzung des Cyankaliums nothwendig sein möchte oder nicht.

Es ist nämlich einleuchtend, dass die Vorschrift in den Pharmakopöen: „concentrirte" Schwefelsäure für die Bereitung der medicinischen Blausäure, immer ein höchst unbestimmter Ausdruck bleiben muss, wenn man bedenkt, das ein kleiner Unterschied in dem specifischen Gewichte der concentrirten Schwefelsäure einen bedeutenden Unterschied in ihrem Gehalte an *wasserfreier* Säure mit sich bringt, und wenn man darauf Rücksicht nimmt, dass diese Vorschrift sich gründet auf die von Geiger und Hesse ausgeführten Versuche mit dem „Einfach-Schwefelsäurehydrat."

Berechnet man, wie viel von der zu den angeführten Versuchen angewandten Schwefelsäure von 1,82 spec. Gew. erforderlich ist, um mit der Kalimenge in 51 Gran Blutlaugensalz ein neutrales Salz zu bilden, so findet man, dass hierzu 25,4 Gran nöthig sind. Dass diese Quantität so nahe übereinstimmend ist mit dem

allgemein gebräuchlichen nominellen Verhältniss, ist natürlicher Weise durchaus zufällig, und da jetzt eben so zufällig ein Theil der oben beschriebenen Versuche mit 26 Gran von eben derselben Säure ausgeführt worden sind, so kann man begreiflicher Weise annehmen, dass eine Vermehrung von $^3/_5$ Theilen eines Grans durchaus von keinem bemerkbaren Einflusse sein wird auf die Quantität des gebildeten Cyansilbers, oder auf die Menge der daraus berechneten Blausäure. Aber diese Versuche gingen, wie angeführt ist, nur darauf aus, um die Menge der wasserfreien Blausäure im Destillate zu erfahren, und deswegen war es nothwendig, dieselben zu wiederholen, um auch das Zersetzungsverhalten des Cyankaliums zu erforschen, und um durch dieses Verhalten möglicher Weise die Quelle und Ursache der Anwesenheit des Ammoniaks in der destillirten Blausäure nachzuweisen.

In dieser Absicht wurden zwei Destillationsversuche angestellt mit 27,83 Gran, und zwei andere mit 25,4 Gran Schwefelsäure von 1,82 spec. Gew. 27,83 verhalten sich nämlich zu der stöchiometrischen Menge 25,4 Gran, wie 26 Gran „Einfach-" Schwefelsäurehydrat zu der für eine vollständige Neutralisation des Kaliums im Blutlaugensalze erforderlichen stöchiometrischen Menge 23,738 Gran von dieser Säure.

Bei allen diesen Versuchen fand man gleich constant Ammoniak in der Flüssigkeit, von welcher das Cyansilber war abfiltrirt worden und aus welcher das überschüssige Silber durch Chlorwasserstoffsäure war abgeschieden worden. Sie wurden mit der Veränderung ausgeführt, dass die Schwefelsäure mit anderthalb Unzen Wasser verdünnt wurde, und dass mittelst einer tubulirten Retorte ein Thermometer angebracht wurde, wobei die Operation sogleich unterbrochen wurde, sobald die Bildung von Cyansilber in der Vorlage aufhörte *).

Bei dem ersten Versuche mit 27,83 Gran wurde die Menge der Blausäure im Destillate sogleich bestimmt, und es wird aus dem Folgenden sich ergeben, warum diese eine Bestimmung, wobei 47,33 Gran Cyansilber oder 9,65 wasserfreie Blausäure erhalten

*) Es ist hinsichtlich der Reaction auf Ammoniak vielleicht nicht unnöthig, zu bemerken, dass diese Reactionen durch Versuche mit der vierfachen Quantität des angegebenen Verhältnisses an Material erhalten wurden. Nur der leichteren Uebersicht wegen sind sämmtliche Zahlengrössen auf 51 Gran Ferrocyankalium reducirt worden.

wurden, als genügend angesehen werden muss, um zu beweisen, dass nicht 27,83 Gran Schwefelsäure von 1,82 spec. Gew. und 26 Gran des Einfach-Schwefelsäurehydrats nothwendig sind, oder mit andern Worten, dass ein geringer stöchiometrischer Ueberschuss an Schwefelsäure durchaus unnöthig ist, um die grösste Menge Blausäure zu erhalten. Bei dem andern Destillationsversuche mit 27,83 Gran und bei dem ersten Versuche mit 25,4 Gran wurde in der von den Silbersalzen gereinigten Flüssigkeit eine nur unbedeutende Menge Schwefelsäure gesucht und gefunden, nachdem die überschüssige Chlorwasserstoffsäure in derselben mit reinem kohlensaurem Natron schwach übersättigt und nach diesem Zusatze darauf durch Eindampfen concentrirt worden war.

Was jetzt die nähere Beleuchtung des Zersetzungsverhältnisses des Cyankaliums betrifft, so muss diese in der Analyse des in der Retorte zurückbleibenden Residuums gesucht werden, und in dieser Absicht betrachten wir hier zuerst den mit 27,83 Gran Schwefelsäure ausgeführten Destillationsversuch. Gleich nach vollendeter Operation wurde das noch flüssige grünfarbige Residuum mit wenig Wasser übergossen, darauf filtrirt und ohne Unterbrechung vollkommen ausgewaschen. Hierbei blieb ein unverändertes grünes Pulver zurück, dessen Gewicht, nach dem Trocknen bei 100°, 18,15 Gran betrug. Das von dem zuerst aufgegossenen Wasser erhaltene Filtrat war klar und farblos und zeigte eine saure Reaction, welche von freier Säure herrührte, da beim Zusatze von ein wenig kohlensaurem Kali ein schwaches Aufbrausen entstand. Nach der Neutralisation mit kohlensaurem Kali wurde in dieser Flüssigkeit weder Cyan noch Eisen gefunden. Ungeachtet man nicht annehmen kann, dass in einer vorher *erwärmten*, *sauren* und klaren Flüssigkeit etwas unzersetztes Ferrocyankalium zugegen sein könnte, und ungeachtet diese Flüssigkeit nach der Neutralisation durchaus kein Berlinerblau mit Eisenoxydulsalzen erzeugte, so wurde dieselbe doch zuletzt im Wasserbade eingedampft zur Trockenheit, da bekanntlich die gewöhnlichen Reagentien des Eisens auf diesen Körper in dem aufgelösten Kaliumeisencyanür nicht einwirken. Etwas von der erhaltenen Salzmasse wurde geglüht und auf gewöhnliche Weise weiter behandelt, jedoch ohne Eisen nachweisen zu können. Die Eindampfung der Flüssigkeit wurde im Wasserbade vorgenommen, um auch in dieser Flüssigkeit zugleich Ammoniak suchen zu

können. In dieser Absicht wurden einige kleine Stücke Kalihydrat auf dem Boden einer Reagenzröhre mit dem Reste der eingedampften Salzmasse vermengt und darauf schwach mit Wasser befeuchtet. Die durch Einwirkung der Feuchtigkeit auf das Kalihydrat entstehende Wärme war hinreichend, um die gewünschte Wirkung auf die Salzmasse hervorzubringen, und wirklich beobachtete man nun auf gewöhnliche Weise mittelst verdünnter Chlorwasserstoffsäure einen deutlichen von der Glasstange herabsteigenden Nebel. Bei den übrigen Versuchen mit 27,83 und 25,4 Gran bemerkte man, hinsichtlich des Cyans, des Eisens und Ammoniaks, *dasselbe* Verhalten wie das hier beschriebene. Wir wollen jetzt die Erklärung suchen der Ursache von dem Auftreten des Ammoniaks auch in dem in der Retorte zurückbleibenden Fluidum.

Wenn man die hinsichtlich der Menge der wasserfreien Cyanwasserstoffsäure gefundenen Resultate überblickt, so findet man, dass diese Menge im Durchschnitt 9,54 Gran beträgt. Diese enthalten 9,13 Gran Cyan. Aber das Cyankalium in 51 Gran Blutlaugensalz enthält 12,696 Gran Cyan und 18,926 Kalium, und deswegen sieht man bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Ferrocyankalium, sowohl bei der Anwendung eines genauen stöchiometrischen Verhältnisses als einer willkührlich grösseren Menge Säure, dass constant ¾ Theile Cyankalium ihr Cyan zur Bildung von Cyanwasserstoffsäure abgegeben haben *). Dieses Resultat veranlasste mich, einen auf folgendes Calcül berechneten Versuch anzustellen. Ausgehend von der angeführten constanten Cyanmenge im Destillate, um darnach die Menge der hier benutzten Schwefelsäure zu bestimmen, welche nöthig sei, um bei einer directen und vollständigen Zersetzung eines Cyanmetalles dieselbe Quantität Cyansilber zu liefern, fand ich diese Säuremenge gleich 18,4 Gran. Mit dieser Quantität wurde ein neuer Versuch angestellt, und es musste nun überraschend sein, dass ich 47,45 Gran Cyansilber erhielt, oder eine so genau mit der Berechnung übereinstimmende Menge, als man nur bei Operationen dieser Art erwarten kann. (Mit 14 Proc. weniger Säure, als das stöchiometrische Verhältniss erfordert, erhält man also

*) Nach Gay-Lussac zersetzen sich nur ⅔ Theile des Cyankaliums (vgl. Duflos a. a. O. S. 82); nach Liebig dagegen, wie angeführt ist, ⅘ Theile.

hinsichtlich der absoluten Stärke der Blausäure ein unveränderliches Resultat.)

Eben so merkwürdig war das Verhalten des Rückstandes in der Retorte. Das ausgewaschene grüne Sediment betrug 18,09 Gran, also von der vorher erhaltenen Menge nur sehr wenig verschieden. Die von diesem Sedimente abfiltrirte Flüssigkeit reagirte sauer, ohne jedoch das geringste bemerkbare Aufbrausen in einer Auflösung von kohlensaurem Kali zu bewirken, und bei der Untersuchung desselben auf Cyan und Eisen fand sich eine verhältnissmässig bedeutende Menge Cyan und nur eine Spur von Eisen.

Schon dieses Verhalten scheint zu der Ansicht zu berechtigen, welche hier näher begründet werden soll, dass das Cyankalium, durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Blutlaugensalz, *als solches* vom Cyaneisen abgeschieden wird, *ehe* dasselbe weiter von der Schwefelsäure zersetzt wird. Bei dem ersten Anblick scheint diese Ansicht vollkommen durch die Beschreibung der chemischen Constitution des grünen Sedimentes, im Verhalten zu den zuletzt angeführten Umständen, entschieden werden zu können. Aber hier sich auf eine solche Beschreibung einzulassen, würde zu einer gar zu verwickelten Weitläufigkeit führen, und wenn hier vorläufig bemerkt wird, dass diess grüne Residuum eine so geringe Menge Kali enthält, dass das Kali darin nicht als ein chemisches Constituens angesehen werden kann, so soll dagegen eine Beobachtung mitgetheilt werden, welche jeden andern Beweis überflüssig zu machen scheint.

Um genau die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Blutlaugensalz verfolgen zu können, war, wie angeführt wurde, bei einigen Destillationsversuchen ein Thermometer in der Retorte angebracht. Eine verdünnte Schwefelsäure bringt bekanntlich in einer Auflösung von Ferrocyankalium in der Kälte keine bemerkbare Veränderung hervor, und bei den hier beschriebenen Versuchen wurde die kalte klare Mischung mittelst eines Chlorcalciumbades nach und nach erwärmt. Ungefähr bei 40° fing die Mischung an unklar zu werden, und als die Temperatur bis gegen 60° gestiegen war, konnte man deutlich einen grünen pulverförmigen Körper sich ausscheiden sehen. Als nun die Temperatur nach und nach zunahm, vermehrte sich auch die Menge dieses grünen Pulvers, aber — *nicht ehe die Mischung eine Temperatur von* 104 —

105 *Graden erreicht hatte, fing in der Vorlage Cyansilber sich zu bilden an.* Fügt man jetzt hinzu, dass bei einem besondern, nach Erreichung von ungefähr 102° plötzlich unterbrochenen Versuche das erwähnte grüne Pulver eben so wenig Kali enthielt als die übrigen angeführten Sedimente, auf welche wir weiter unten zurückkommen werden, so scheint kein weiterer Beweis nöthig zu sein für die theilweise Präexistenz des Cyankaliums in der erhitzten Mischung, und in dieser Aufklärung finden wir einen sichern Leitfaden zur Auffindung der gesuchten Quelle des Ammoniaks.

Clark machte den bekannten Vorschlag, die medicinische Blausäure ohne Destillation darzustellen, mit Hülfe der Weinsteinsäure und des Cyankaliums *), und dieser Vorschlag veranlasste Geiger, eine bessere Methode zur Bereitung des Cyankaliums zu suchen, als die von Clark und Chevallier darbietet **). Unbekannt mit diesen Versuchen, wurde Pelouze zu derselben Zeit durch die Identität zwischen der wasserhaltigen Blausäure und dem ameisensauren Ammoniak, so wie durch Kuhlmann's Beobachtung der Bildung von salzsaurem und schwefelsaurem Ammoniak, wenn Blausäure mit Salzsäure und Schwefelsäure behandelt werden, veranlasst, einige Versuche über diese merkwürdige Analogie anzustellen ***). Aus diesen beiden Arbeiten gingen unter andern die Resultate hervor: 1) dass Cyankalium, in Wasser aufgelöst, durch Kochen ameisensaures Kali und Ammoniak bildet, und 2) dass Ameisensäure und Ammoniak entstehen bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Blausäure.

Diese Erscheinungen erklären leicht die Production des Ammoniaks aus dem Cyankalium, selbst bei Gegenwart der Schwefelsäure in den hier beschriebenen Mischungen. Die *bemerkbare* Einwirkung auf das Cyankalium, oder mit andern Worten, die

---

*) *Lond. med. Gazette. May* 1831.

**) Versuche über die Darstellung von Cyankalium u. Cyaneisenkalium, und Bildung von Ameisensäure bei Zerlegung des wässerigen Cyankaliums in der Hitze. (Annal. d. Pharm. Bd. I. S. 44.)

***) Ueber die Zersetzung der Blausäure und der Cyanverbindungen in Ammoniak und Ameisensäure. (Annal. d. Pharm. Bd. II. S. 84.)

Pelouze nahm ohne schädliche Folgen 16 Gran ameisensaures Ammoniak mit Wasser ein. Dieses Salz äussert also keine gefährliche Einwirkung auf den Organismus. Bei der Erwärmung giebt es Blausäure und Wasser, und selbst ist es das Zersetzungsproduct der Blausäure.

Bildung von Cyansilber beginnt erst, wie angeführt, nachdem die Mischung bei 102 Grad in's Aufkochen gerathen ist, bei 104° C. und kommt erst bei 106 bis 108° lebhaft in Gang. Stellt man sich jetzt die bis ein wenig über 100° erhitzte Mischung vor, so befinden sich in derselben in gegenseitiger Berührung: Cyankalium, ein grüner pulverförmiger Körper und Schwefelsäure. Bedenkt man, dass das Cyankalium aufgelöst ist in 23 Theilen Wasser*), so kann man mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dass der Kochpunct dieser Auflösung 100° nicht viel übersteigt, und jetzt geht, nach Pelouze, gerade im ersten Stadium des Kochens, die oben genannte Zersetzung des Cyankaliums mit Schnelligkeit von Statten.

Eine eben so einleuchtende wie wahrscheinliche Ursache für das Auftreten des Ammoniaks liegt in dem andern oben hervorgehobenen Umstande, dass auch bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Blausäure Ameisensäure und Ammoniak gebildet werden. Die Blausäureentwickelung muss nämlich eben so gut in der Mischung selbst wie an deren Oberfläche stattfinden, und da dieselbe nach und nach vor sich geht, so muss ein Theil der Blausäure nothwendig auf die freie Schwefelsäure stossen und auf diese Art der von Neuem zersetzenden Wirkung derselben ausgesetzt sein. — Die Schwefelsäure entwickelt aus dem Jodnatrium Jodwasserstoffsäure, welche wiederum von der Schwefelsäure zersetzt wird. — Dass es mir nicht glückte, sichere Beweise zu erhalten für die Gegenwart der Ameisensäure in der von dem grünen Sedimente abfiltrirten Flüssigkeit, hat wahrscheinlich seinen Grund in der geringen Menge derselben und ihren wenig charakteristischen Reactionen, oder auch darin, dass die Ameisensäure

$$(C_2 H_2 O_3)$$

von der Schwefelsäure zersetzt wird in Kohlenoxydgas und Wasser

$$(2CO + H_2O = C_2 H_2 O_3).$$

Was nun endlich die Gegenwart des Ammoniaks auch in dem Destillate betrifft, so ist es nicht schwierig, diese sich zu erklären, wenn man erst mit seiner Bildung unter gegenseitiger Einwirkung der Substanzen in der Retorte auf's Reine ist. Ohne

*) 51 Gran Blutlaugensalz enthalten nämlich 31 Gran Cyankalium, und mit 1½ Unzen Wasser wurde die Schwefelsäure verdünnt.

Rücksicht darauf, dass ein Theil desselben in seinem *statu nascente* entweichen können zu müssen scheint, braucht man nur in Erinnerung zu bringen, dass die meisten Ammoniaksalze etwas von ihrer Basis beim Kochen im aufgelösten Zustande verlieren.

Wenn wir nun mit diesen Beobachtungen uns zurückwenden zu der medicinischen Blausäure, so scheint es unzweifelhaft, dass man deren freiwilliger Zersetzung die Beimischung des Ammoniaks zuschreiben muss, und geht man darauf einen Schritt weiter, so geben dieselben Beobachtungen von Neuem Veranlassung zu der in praktischer Hinsicht noch wichtigeren Frage: Was ist die Ursache von der veränderlichen Stärke der Blausäure? Doch muss ich bemerken, dass die hier angeführten Erscheinungen erst überzeugend für mich waren, nachdem ich auf einem empirisch experimentellen Wege glaubte die Antwort auf diese Frage gefunden zu haben, und für die Sache selbst scheint nichts wünschenswerther zu sein als ein solches Zusammentreffen. Wenn man nämlich hinsichtlich der absoluten Blausäuremenge im Destillate die vielen ausgeführten Destillationsversuche betrachtet, so muss nothwendig die Frage entstehen: Was ist die Ursache davon, dass die Blausäuremenge bei *diesen* Versuchen nicht veränderlich gewesen ist?

Bei der angegebenen Methode und bei Anwendung des von mir bei diesen Versuchen angewandten Apparates, hatte ich durchaus keinen Grund, mich genau an die gewöhnliche Vorschrift zu halten: „*fiat destillatio leni calore*“, deren Befolgung nothwendig eine langwierige Operation mit sich führt. Im Gegentheil machte die bedeutende Anzahl von Versuchen ein schnelles Verfahren wünschenswerth, und wenn man jetzt die Resultate vergleicht mit der sehr beklagten veränderlichen Stärke, so musste, als Ursache dieser Abweichung, gerade die schnelle Ausführung des Versuches sogleich in die Augen fallen.

Es wurden jetzt drei Versuche angestellt mit 26 Gran, bei genauer Beobachtung jener Vorschrift. Bei dem ersten währte die Bildung von Cyansilber 3½ Stunden lang, und die Menge desselben betrug 43 Gran. Bei dem andern wurden 41,55 Gran Cyansilber bei einer 3 Stunden dauernden Destillation erhalten, und bei dem 3. Versuche belief sich die Menge des Cyansilbers auf 40,63 Gran, während die Bildung desselben erst nach 2 Stunden und 45 Minuten aufhörte.

Um auch das Minimum der zur vollständigen Destillation der Blausäure erforderlichen Zeit zu erfahren, wurde ein 4. Versuch angestellt. Nachdem die Mischung in der Retorte bei 108° lebhaft in's Kochen gerathen war, wobei das Chlorcalciumbad eine Temperatur von 128° zeigte, war schon nach Verlauf von 3 Minuten die grösste Menge Blausäure überdestillirt. Bis zur 11. Minute schien das Cyansilber im Becherglas noch zuzunehmen, aber was von jetzt an bis zur 15. Minute überging, war so unbedeutend, dass dasselbe, davon oder dazu gerechnet, auf die Menge der wasserfreien Blausäure im Destillate von durchaus unwesentlichem Einflusse gewesen sein würde. Das Gewicht des Cyansilbers betrug bei diesem Versuche 48 Gran.

Bedenkt man jetzt das Unsichere im Ausdrucke „*leni calore*" bei gleichzeitiger Betrachtung der angestellten Versuche, so scheint die variable Stärke der medicinischen Blausäure eben so gewiss der relativen Ausführung dieser Vorschrift zugeschrieben werden zu müssen, als die theoretische Erklärung des Zusammenhanges zwischen diesen Erscheinungen in genauer Verbindung steht mit dem, was hinsichtlich der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Ferrocyankalium im Vorhergehenden erklärt worden ist.

Sollte man deshalb aus den hier mitgetheilten Resultaten eine verbesserte Vorschrift für die Darstellung der medicinischen Blausäure ableiten können, so dürfte diese vielleicht folgende sein:

153 Gran reines Blutlaugensalz,
76 Gran concentrirte Schwefelsäure *) und
4 Unzen Wasser

werden in einer Retorte zusammengemengt, welche unter einem stumpfen Winkel mit einem Kühlrohre in Verbindung gesetzt wird. In eine passende Vorlage giesse man 1 Unze destillirtes Wasser. Die Retorte erhitze man darauf in einem so concentrirten Chlorcalciumbade, dass der Kochpunct desselben eine Höhe von ungefähr 130 Graden erreichen kann. Nachdem die Temperatur im Bade bis zu 125° gestiegen ist, setze man die Destillation 15 — 20 Minuten fort. Zu dem erhaltenen Destillate setze man so viel

*) Da nämlich etwas mehr oder weniger Säure ohne Einfluss ist auf das Destillat, und da doch zu diesem Schwefelsäure hinzugefügt wird, so muss es zweckmässig sein, bei Anwendung einer Säure von unbekannter Concentration, sich einen geringen Ueberschuss zu sichern.

Wasser, dass das Ganze 3 Unzen 6 Drachmen und 36 Gran ausmacht, worauf man noch 3 — 4 Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzufüge *).

Dieses *Acidum hydrocyanicum dilutum* enthält 1½ Proc. wasserfreier Säure, oder 5 Tropfen enthalten so viel als 2 Tropfen des gegenwärtig gebräuchlichen, kurz vorher und rasch destillirten *Acidum hydrocyanicum alcoholisatum* **).

Wir werden jetzt wiederum die medicinische Blausäure verlassen, um zum Schlusse das nach der Destillation in der Retorte zurückbleibende Residuum zu betrachten.

Von den im Vorhergehenden hinsichtlich dieses Residuums angeführten Daten muss hier wiederum das Constante in Farbe und Gewicht hervorgehoben werden, bei Anwendung der Schwefelsäure in grösserer oder geringerer Menge, wenn ihr Minimum nur nicht unter 18,4 Gran beträgt und wenn die Destillation unterbrochen wird, sobald die Bildung des Cyansilbers in der Vorlage aufgehört hat ***). Was die Farbe anbetrifft, so ist diese, wie angeführt, *grün*, von *Anfang* bis zu *Ende*, wenn das Sediment gleich nach der beendigten Destillation ausgewaschen wird, und um die Nüance näher zu bezeichnen, so ist dieselbe schön und hell und nur wenig dunkler als das Scheel'sche Grün. Dieses Verhalten ist sogleich auffallend verschieden von der aus Liebig's Chemie hier angeführten Erklärung, nach welcher dieser Körper weisses kaliumhaltiges Eisencyanür sein sollte, welches aus der Luft Sauerstoff anzöge und blau würde. Es ist schon

---

*) Da nämlich die Schwefelsäure die Zersetzung verhindert, und da das Präparat nur tropfenweise angewandt wird, so scheint kein Grund vorhanden zu sein zur Anwendung des Alkohols.

**) Um das Variiren in der Stärke der medicinischen Blausäure zu vermeiden, schlägt Thomson eine neue Methode vor in der ersten No. des *l'Institut* v. 1842. „*Nouveau procédé pour la préparation extemporanée de l'acide hydrocyanique destiné à l'usage médical.*" Diese Methode ist gegründet auf Clark's Princip und besteht darin, dass 43,36 Gran Cyanblei in einer verschlossenen Flasche mit 25 Gran Schwefelsäure von 1,82 spec. Gew. und 7 Drachmen 40 Gran Wasser gemengt und mit einander geschüttelt werden. Nachdem das schwefelsaure Blei sich abgesetzt hat, enthält die abgegossene Flüssigkeit 2 Proc. wasserfreier Blausäure.

***) Einige Versuche nämlich, ob vielleicht irgend eine Quantität Säure, welche kleiner wäre als 18,4 Gran, im Stande sein sollte, die anscheinend katalytische Wirkung hinsichtlich der vollständigen Abscheidung des grünen Pulvers hervorzubringen, ehe die Blausäure begönne, sich zu entwickeln, gaben ein negatives Resultat. Es war auch durchaus nicht die ganze Menge Ferrocyankalium zersetzt bei jenem plötzlich unterbrochenen Versuche mit 18,4 Gran Säure.

a priori schwierig zu erklären, was hier bei der beschriebenen Operation die bekannte grüne Farbe des Eisencyanürs in eine weisse verändern sollte, da man nicht annehmen wird, dass eine mögliche Veränderung herrühren könnte von einer Spur von eingemengtem Kali; denn dass das Residuum *kalium*haltig ist, ist eben so unläugbar, als es eingeräumt werden muss, dass dasselbe blau werden *kann* und dass es *jederzeit* diese Farbe annimmt, wenn die Mischung in der Retorte eine Zeit lang unberührt gelassen wird. Dass diese blaue Farbenveränderung indessen nicht von einer Sauerstoffabsorption herrührt, scheint aus folgenden Beobachtungen und Versuchen hervorzugehen.

Bei den zuerst unternommenen Destillationen, welche nur zur Absicht hatten, die absolute Blausäuremenge im Destillate zu bestimmen, war die Farbennüance des Residuums jedesmal verschieden. Ich fand, dass die Ursache hiervon in der kürzern oder längern Zeit läge, während welcher die saure Flüssigkeit, die sich beim Aufgiessen von Wasser auf das ganze Residuum in der Retorte bildete, in Berührung blieb mit dem unlöslichen Pulver, und dadurch, dass ich in verschiedenen Zwischenräumen, von der *augenblicklichen* Auswaschung nach der Destillation an bis nach Verlauf von 24 Stunden, die Abscheidung von der sauren Flüssigkeit und dem darauf folgenden Auswaschen des Pulvers bewerkstelligte, habe ich 6 deutlich verschiedene Nüancen erhalten von dem Hellgrünen an bis zum vollkommenen Berlinerblau. Nennt man die grüne Farbe Nr. 1 und die blaue Nr. 6, so bezeichnen also die dazwischenliegenden Zahlen die entsprechenden Farbennüancen.

Um nun zu untersuchen, in wiefern die vorgegebene Absorption von Sauerstoff den successiven Uebergang der ursprünglich grünen Farbe zur Nüance des Berlinerblau's bedingen möchte, wurden folgende Versuche angestellt. Etwas von dem trocknen grünen Pulver wurde in Wasser ausgerührt und einige Tage lang in einem offenen Becherglase hingesetzt. Wenn nun blos die Sauerstoffabsorption eine Veränderung hervorbrächte, so müsste diese jetzt eben so wie vorher eintreten können, aber die Farbe blieb unverändert. Die Beimischung von etwas aufgelöstem Cyankalium brachte durchaus kein anderes Resultat hervor, aber nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure trat eine Far-

benveränderung ein, welche nach Verlauf von 24 Stunden dem Berlinerblau glich.

Um zu untersuchen, ob die Gegenwart der Schwefelsäure eine gleichwohl mögliche Sauerstoffabsorption aus der Luft bedingen möchte, wurde etwas von dem grünen Pulver in einer verschlossenen Flasche mit destillirtem und ausgekochtem Wasser vermischt. Darauf wurde eine kleine Glaskugel mit langem dünnem Halse mit Schwefelsäure angefüllt, zugeblasen und in die Flasche gebracht. Zwei Oeffnungen in dem Korke der Flasche waren versehen mit dicht schliessenden Entwickelungsröhren, von denen die eine bis unter die Oberfläche der Mischung reichte, und ausserhalb der Flasche wurden beide in geringem Abstande von ihrem Ende über der Lampe ausgezogen. Durch die lange Entwickelungsröhre wurde nun ein Strom von Wasserstoffgas geleitet, und nachdem alle atmosphärische Luft war ausgetrieben worden, wurden beide Röhren an den ausgezogenen Stellen zugeblasen. Darauf wurde durch Schütteln der Flasche der lange Hals der Glaskugel abgebrochen und auf diese Art die Schwefelsäure mit dem Pulver in Berührung gebracht. Am darauf folgenden Morgen war das Pulver blau geworden. Dieser Versuch scheint daher zu beweisen, dass jene blaue Farbenveränderung nicht von einer Sauerstoffabsorption aus der Luft herrührt, und dass dieselbe durch die Einwirkung der Schwefelsäure hervorgebracht wird, aber im Uebrigen habe ich bis jetzt noch keine ganz befriedigende Erklärung dieser Erscheinung finden können.

Was jetzt endlich die chemische Constitution dieses grünen Residuums betrifft, so mag hier zuerst bemerkt werden, dass die Menge desselben bei allen den Destillationen, bei welchen dasselbe die grüne Farbe behielt, oder mit andern Worten, bei welchen dasselbe gleich nach der Destillation ausgewaschen wurde, im Durchschnitt sich auf 18 Gran belief, und dass nur bei einem einzigen der Versuche, bei denen diess Gewicht bestimmt wurde, eine Spur von unzersetztem Ferrocyankalium in der vom Sedimente abfiltrirten Flüssigkeit sich befand. Hieraus geht also hervor, dass die ganze Eisenmenge von 51 Gran Blutlaugensalz sich in diesem grünen Residuum vorfindet.

Um zu untersuchen, ob dasselbe auch Kali enthalte, wurden 30 Gran desselben geglüht und auf die gewöhnliche Weise weiter behandelt. Die *Gegenwart* des Kali's wurde erwiesen, aber,

ungeachtet das absolute Gewicht des erhaltenen Chlorkaliums nicht bestimmt wurde, schien doch die Menge desselben verhältnissmässig so unbedeutend zu sein, dass ich, wegen des unvermeidlichen Verlustes in der absoluten Kalimenge, welche bei einer Analyse einer Substanz eintreten muss, die beim Glühen eine Paracyanverbindung hinterlässt, zog ich bei einer wiederholten Untersuchung die folgende indirecte Bestimmung vor.

Die Eisenmenge in 51 Gran Blutlaugensalz beträgt 6,553 Gran und diese verbinden sich mit 6,35 Cyan zu 12,9 Gran Eisencyanür. Durch eine Berechnung und durch einige Beobachtungen, deren nähere Beschreibung kein Interesse gewährt, wurde ich veranlasst, die Gegenwart von chemisch gebundenem Wasser in dem erhaltenen Eisencyanür zu vermuthen, und als ich deshalb in einem passenden Apparate bei einer langsam steigenden Temperatur 36,5 Gran trocknes Pulver erhitzte, sah ich eine bedeutende Quantität Feuchtigkeit sich in dem kältern Theile des Apparates absetzen. Die Temperatur wurde nicht erhöht, nachdem die kleinen Wassertropfen angefangen hatten sich absusetzen, und dieselben zeigten durchaus keine Reaction. Das Pulver hatte nur ein helles, graulich gelbes Aussehen erhalten und hatte durch diese Operation 8,55 Gran an Gewicht verloren. Diess beträgt für 12,9 Gran 3 Gran, und wenn man die ganze Summe von 18 Gran abzieht, so bleiben 2,1 Gran übrig für das Cyankalium. Die geringste Menge Cyankalium, welche stöchiometrisch sich mit 12,9 Cyaneisen verbinden kann, beträgt 15,65 Gran.

Merkwürdig ist es, dass die erhaltene Wassermenge nur um 0,38 Gran zu gering ist, um mit 12,9 Gran Eisencyanür Cyanwasserstoffsäure und Eisenoxydul zu bilden. Dieser Umstand veranlasste mich, auf dieselbe Art etwas trocknes Berlinerblau zu erhitzen. Auch diess gab Wasser ab, wodurch die Farbe so sehr verändert wurde, dass dieselbe nicht von Nr. 4 der oben angeführten Nüancenreihe unterschieden werden konnte. Es scheint hieraus hervorzugehen, dass die Verbindungen des Eisens mit dem Cyan Hydrate bilden, und dass sie, eben so wie das Kupferoxydhydrat, nur dem Hydratwasser ihre schöne Farbe verdanken.

XXXIV.

Ueber das Atomgewicht des Calciums.

Von

O. L. Erdmann u. *R. F. Marchand.*

Vor anderthalb Jahren haben wir eine Untersuchung über das Atomgewicht des Calciums bekannt gemacht *), durch welche wir, in Uebereinstimmung mit Hrn. Dumas, zu beweisen suchten, dass die bis dahin angenommene Zusammensetzung des kohlensauren Kalkes einer Berichtigung bedürfe, und dass derselbe nicht 56,29 Proc., sondern nur 56,0 Proc. Kalk enthalte.

Hr. Dumas hatte in einem reinen isländischen Doppelspathe 56,12—56,04 Kalk gefunden. Wir begannen unsere Versuche gleichfalls mit der Zerlegung des reinsten isländischen Doppelspathes, welchen wir uns verschaffen konnten, dehnten sie aber später auch auf künstlich dargestellten kohlensauren Kalk aus, ohne jedoch mit diesem Präparate ein wesentlich anderes Resultat zu erhalten. Sämmtliche Versuche gaben, unter Zugrundlegung der Zahl 75 für den Kohlenstoff, das Atomgewicht des Calciums = 250,0.

Seitdem ist eine Arbeit von Berzelius über denselben Gegenstand erschienen **), worin der Verf. unsere Resultate verwirft und durch eine Reihe neuer Versuche das Atomgewicht des Calciums auf 251,942 festzustellen sucht, also wesentlich verschieden von der älteren von ihm angenommenen, unrichtig berechneten Zahl 256,02, welche bisher von den Chemikern benutzt wurde. Schon vor dem Erscheinen der eben erwähnten Abhandlung hatte Hr. Baron v. Berzelius die Güte gehabt, uns die Resultate seiner Versuche mitzutheilen. Leider fiel diess jedoch in eine Zeit, in welcher wir beide durch äussere Veranlassungen fast gänzlich in unseren wissenschaftlichen Arbeiten unterbrochen waren, daher wir erst jetzt den Gegenstand wieder aufnehmen können.

Wir lassen zunächst die Abhandlung von Berzelius folgen, um an dieselbe einige Bemerkungen und die Mittheilung einer

*) Dies. Journ Bd. XXVI. 472.

**) Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. XLVI. 241.

neuen Reihe von Versuchen anzuknüpfen, welche wir über denselben Gegenstand angestellt haben.

Ueber das Atomgewicht des Calciums.

Von J. Berzelius.

Seitdem von Dumas von Neuem die Idee aufgestellt worden ist, dass die Atomgewichte der Grundstoffe gerade Multipla von dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffes, zu 12,5 — oder $^1/_8$ von dem Atomgewicht des Sauerstoffes angenommen, seien, sind verschiedene Versuche angestellt worden, um zu beweisen, dass sich dieses so verhalte. Zu den Körpern, welche hierzu angewandt wurden, gehört auch das Calcium. Dumas *) hatte einen sehr klaren Kalkspath von Island erhalten, der nach seiner Analyse aus 99,97 kohlensaurer Kalkerde bestand und worin das Fehlende Kieselsäure und Eisenoxyd war. Derselbe verlor beim Glühen 43,93 Procent Kohlensäure und liess 56,07 Procent Kalkerde zurück, als Mittelzahlen von 3 nahe übereinstimmenden Versuchen. Hiernach berechnete Dumas das Atomgewicht des Calciums gerade zu 250 oder 20mal so gross wie das Aequivalentgewicht des Wasserstoffes. Dieses Resultat ist nachher von Erdmann und Marchand **) mit künstlich bereitetem kohlensaurem Kalk bestätigt worden.

Die Bestimmung des Atomgewichts vom Calcium, welche wir vorher hatten, rührt von einem von mir über die Zusammensetzung des geglüheten Chlorcalciums gemachten Versuche her ***). Dieser Versuch wurde schon vor 34 Jahren angestellt, und ich bemerkte damals bei seiner Beschreibung, „dass die Analysen noch nicht die erforderliche Vollkommenheit erreicht hätten.“ Ich hatte 3,01 Grm. geschmolzenen Chlorcalciums in Wasser aufgelöst und durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd so viel Chlorsilber erhalten, dass es geschmolzen 7,75 Grm. wog. Wird hiernach das Atomgewicht des Calciums berechnet, so erhält man 254,56. In Folge eines Schreibfehlers bei der Aufstellung der Berechnung für die Atomgewichtstabellen, wobei das Gewicht des Chlorsilbers zu 7,73 anstatt 7,75 angeführt

*) Dies. Journ. XXVI. 460.

**) Daselbst S. 472.

***) Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogie, III. 267.

wurde, ist das Atomgewicht des Calciums zu 256,02 angenommen worden, ein offenbarer Fehler, der jedoch nicht früher entdeckt wurde. Inzwischen ist es klar, dass das Chlorcalcium mit keiner Sicherheit zur Bestimmung des Atomgewichts vom Calcium angewandt werden kann; denn es verliert erst im Schmelzen die letzte Portion Wasser und dabei oxydirt sich ein wenig Calcium unter Entwickelung von Salzsäure, wodurch eine kleine Menge basisches Chlorcalcium gebildet wird, dessen Auflösung alkalisch reagirt. Diese Umstände veranlassten mich, einige neue Versuche anzustellen, mit besonderer Rücksicht auf die Atomgewichtsbestimmungen der beiden deutschen Chemiker, die noch positiver, als ihr Vorgänger Dumas, erklären, dass das Calcium ein Atomgewicht habe, welches genau 20mal grösser sei wie das Aequivalent des Wasserstoffes, für welches letztere sie auch durch ihre Versuche Dumas's Resultat bestätigen, dass es nämlich = 12,50 und nicht, wie Dulong und ich gefunden hatten, = 12,48 sei.

Sie lösten krystallisirtes Chlorcalcium in Wasser auf, fällten die Lösung durch kohlensaures Ammoniak, wuschen den Niederschlag vollkommen aus und trockneten ihn in einer Temperatur zwischen + 160° und + 180°, bis derselbe, dreimal nach einander gewogen, einerlei Gewicht hatte. Dann wurde daraus die Kohlensäure durch Glühen ausgetrieben, unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln, um das Gewicht der weggegangenen Kohlensäure, so wie das der zurückbleibenden Kalkerde genau bestimmen zu können. Bei vier Versuchen wurden 56,03, 55,98, 55,99 und 56,00 kaustischer Kalkerde von 100 Theilen kohlensaurer Kalkerde, und bei 2 Versuchen, wo die Kohlensäure auf nassem Wege ausgetrieben wurde, 43,98 und 44,00 Procent Kohlensäure erhalten, was mit der vorher gefassten Meinung wohl übereinstimmt, nach welcher das Calcium genau 250 Atomgewicht haben soll, was zu beweisen die Versuche angestellt worden wären.

Aber bei Prüfung dieser Versuche, welche im Uebrigen nichts zu wünschen lassen scheinen, findet man sogleich, dass sie nicht auf einen möglichen Gehalt an Talkerde in der von ihnen angewandten Kalkerde Bedacht genommen haben, in welchem Falle sie sonst sicher die Vorsichtsmaassregeln angeführt haben würden, durch welche sie dieselbe abgeschieden hätten. Die Kalkerde kommt nämlich in allen ihren natürlichen Verbindungen mit

grösseren oder geringeren Einmengungen von Talkerde verunreinigt vor, gleich wie Kali durch Natron und Natron durch Kali. Sie werden weder durch Krystallisation ihrer Chlorverbindung, noch durch Schmelzen derselben im glühenden Fluss geschieden, wiewohl sich durch Schmelzen ein wenig Talkerde abscheidet. Wird aber die filtrirte Auflösung mit Kalkwasser vermischt, so trübt sie sich milchig durch die Talkerde, welche dann niedergeschlagen wird und welche durch ihre Eigenschaft, beim Glühen mit salpetersaurem Kobaltoxyd roth zu werden, leicht zu erkennen ist.

Um eine Lösung von Chlorcalcium zu bekommen, die frei von Talkerde ist, muss sie siedend mit ein wenig Kalkmilch digerirt werden, welche dann Kalkerdehydrat ausfällt und sich damit vereinigt. Dann erhält man eine Lösung von Chlorcalcium, die stark alkalisch reagirt.

Aus einer solchen Lösung fällte ich den kohlensauren Kalk mit einer Lösung von Ammoniumoxyd-Sesquicarbonat, wodurch der Niederschlag unter starkem Brausen entstand und flockig wurde; aber nachher wurde er körnig und fiel, wie gewöhnlich, schwer zu Boden. Das Ammoniumoxydsalz wurde im Ueberschuss zugesetzt und der Niederschlag zuerst auf dem Filter ausgewaschen; aber da er sich, wie Stärke, dicht zusammenlegt, so hört das Durchgehende auf, salpetersaures Silber zu trüben, ohne dass er völlig ausgewaschen ist. Deshalb wurde er in ein Glas gebracht, mit Wasser angerührt, und diess so oft wiederholt, bis das abgegossene Wasser nach 24 Stunden keine sichtbare Trübung mit salpetersaurem Silberoxyd mehr hervorbrachte. Dann wurde er wieder auf's Filter gebracht und 24 Stunden lang in einer Temperatur von ungefähr + 80° getrocknet. Darauf wurde er in einem Rohr von $^3/_4$ Zoll innerem Durchmesser im Oelbade eine Stunde lang zwischen + 180° und + 185° erhitzt. 7 Grammen verloren bei einem Versuche nichts. Bei einem anderen Versuche, wobei durch den leeren Raum im Rohr Luft gezogen worden war und wo sich in dem ableitenden Rohr ein wenig weggestäubter kohlensaurer Kalk zeigte, war $^1/_2$ Milligramm verloren gegangen, deutlich von dem Luftstrome mechanisch fortgeführt.

Als ich den so behandelten kohlensauren Kalk in einen Platintiegel von bekanntem Gewicht einwog und darin unter er-

forderlichen Vorsichtsmaassregeln kaustisch machte, erhielt ich immer einen grösseren Verlust an Gewicht als Erdmann und Marchand, und ausserdem keine solche Uebereinstimmung zwischen den verschiedenen Versuchen, wie erforderlich ist, im Fall diese Methode anwendbar gewesen wäre, wenn auch nur als approximativ zur Bestimmung des Atomgewichtes der Kalkerde. Der Tiegel, worin die Kalkerde geglüht wurde, behielt bei alle dem sein Gewicht vollkommen unverändert.

Ich nahm daher das Glühen des kohlensauren Kalkes in einer kleinen Glasretorte vor, um zu erfahren, ob derselbe, ungeachtet des Trocknens in einer so hohen Temperatur, noch Wasser zurückgehalten haben könnte. Sobald die Retorte anfing im Boden zu glühen und sich Kohlensäuregas entwickelte, beschlug sich der Retortenhals mit Wasserdämpfen, die sich zuletzt zu Tropfen ansammelten. Dieses Wasser rührt natürlicherweise von dem kleinen Theil der Mutterlauge her, welchen die Krystallkörner während ihrer Bildung eingeschlossen hatten. War diess der Fall, so musste auch eine kleine Portion von einer Chlorverbindung darin enthalten sein. Ich löste daher den Rückstand in Salpetersäure auf und fand, dass salpetersaures Silberoxyd einen geringen Chlorgehalt zu erkennen gab. Ob Erdmann und Marchand dieses Verhalten entgangen ist, kann ich nicht beurtheilen, aber mir glückte es nicht, auch nicht bei einer erneuerten Bereitung des kohlensauren Kalkes auf dieselbe Weise.

Der kohlensaure Kalk wurde dann in reiner Salpetersäure aufgelöst, aus dieser Lösung mit dem Ammoniumoxyd-Sesquicarbonat gefällt, und der dabei erhaltene und auf dieselbe Weise behandelte kohlensaure Kalk gab noch grössere Glühverluste, weil die zurückgehaltene Salpetersäure im Glühen zerstört wurde und wegging. Da ich jedoch auf diese Weise eine reine Kalkerde erhalten konnte, so beschloss ich, sie mit Schwefelsäure zu sättigen und aus der Quantität des geglüheten Gipses die Atomgewichte der Kalkerde und ihres Radicals zu berechnen.

Aber dieses Verfahren hat ebenfalls seine Schwierigkeiten, die ich jedoch so viel wie möglich zu überwinden suchte. Der Kalk wurde besonders für jede Probe in einem kleineren Platintiegel gebrannt und in einem Exsiccator erkalten gelassen. Der Kalk ist nach dem Brennen in einen Klumpen zusammengebacken, der mit Leichtigkeit ganz herausfällt. Er wurde sogleich nach

dem Oeffnen des Tiegels in einen grösseren, der auf der Wage im Gleichgewicht stand, gebracht, derselbe sofort mit seinem Deckel bedeckt und der Kalk gewogen. Ein ähnlicher Klumpen, welcher 3 Grammen wog und 24 Stunden lang auf der Wage in dem bedeckten Tiegel liegen gelassen war, hatte nahe 2 Centigrammen an Gewicht zugenommen. Es konnte also während der wenigen Minuten, die zur Wägung erforderlich waren, keine bemerkenswerthe Gewichts-Vermehrung der Erde entstehen. Nachher wurde der Tiegel offen in einen Brunner'schen Exsiccator gestellt, welcher Kalkwasser anstatt Schwefelsäure enthielt, und an einem warmen Orte gelassen, wobei die Kalkerde allmählig Wassergas condensirte und der Klumpen zu einem feinen Mehl von Hydrat zerfiel, welches sich ohne alle Erhitzung mit Wasser vermischen liess. Wird dieses nicht beachtet, und lässt die mit Wasser angerührte Kalkerde beim Umrühren mit einem Glasstabe in Wasser kleine Klumpen erkennen, so werden diese nicht von der Säure gesättigt, einen wie grossen Ueberschuss man auch von dieser anwendet, so dass, wenn man den geglühten Gips mit Wasser übergiesst und damit umrührt, die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Zur Sättigung der Kalkerde wandte ich eine in Ueberschuss abgewogene Menge destillirter Schwefelsäure an, die mit ihrem doppelten Volum Wassers verdünnt und wieder abgekühlt war, ehe sie auf den Kalk, der mit so vielem Wasser angerührt war, als der Tiegel gestattete, gegossen wurde. Bei der Vereinigung der Säure mit Erde entwickelte sich eine sehr unbedeutende Wärme und natürlicherweise keine Spur von etwas Gasförmigem. Die angewandte Säure kann niemals absolut rein sein. Die, welche ich anwandte, liess bei der Verdunstung von 20 Grm. einen Rückstand, der geglüht 1 Milligramm wog und welcher bei der Berechnung verhältnissmässig von der angewandten Quantität der Säure abgezogen wurde. Die Verdunstung geschah an einem beständig warmen Orte und erforderte 24 bis 36 Stunden. Darauf wurde der Ueberschuss an Schwefelsäure über einer Spirituslampe abgeraucht, anfangs in gelinder Hitze und nach Beendigung des Rauchens im Glühen. Bei dieser Gelegenheit verwandelt sich ein Theil des schwefelsauren Kalkes in Bisulfat, eine Verbindung, die nicht im wasserhaltigen Zustande existirt und welche sehr langsam zersetzt wird, unter Verbreitung desselben eigenen Geruchs wie der, wenn man einen Ueberschuss an

Schwefelsäure aus schwefelsaurem Kali und Natron wegrauchen will. Wird der Gips nach nicht hinreichendem Glühen mit Wasser behandelt, so röthet dieses nachher Lakmuspapier. Der Tiegel wurde in völligem Glühen erhalten, bis dieser Geruch nicht mehr bemerkt wurde, dann in einem Exsiccator erkalten gelassen, gewogen, auf's Neue geglüht und das Gewicht nicht eher aufgezeichnet, als bis sich dasselbe nicht mehr vermindert zeigte. Gewöhnlich wurde dieses dadurch controlirt, dass der Tiegel in einen noch grösseren eingesetzt und zwischen Kohlen geglüht wurde, wobei jedoch das Gewicht unverändert blieb. Bei einem Versuche wurde die Hitze in Folge eines auf den Ofen gesetzten Doms stärker wie gewöhnlich, so dass die Probe mehrere Centigramme an Gewicht verloren hatte. Als dann der Gips mit Wasser befeuchtet wurde, entwickelte sich auf Zusatz von etwas Schwefelsäure der Geruch nach Schwefelwasserstoff, der während der Verdunstung lange fortdauerte. Nach dem Glühen in gewöhnlicher Hitze bekam die Masse ihr richtiges Gewicht wieder. Diess beweist, dass der Gips in einer zu hohen Temperatur durch das eindringende Kohlenoxydgas zu Schwefelcalcium reducirt wird.

Ich habe 5 Versuche angestellt, deren Resultate ich hier mittheile. Sie stimmen unter sich nicht so überein, wie ich gehofft hatte; aber sie möchten doch als einigermaassen gute Annäherungen zu dem richtigen Atomgewichte des Calciums zu betrachten sein.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Schwefelsaurer Kalk . .	4,37200	6,0750	9,4520	7,3695	8,3910
Kaustischer Kalk . . .	1,80425	2,5040	3,9000	3,0425	3,4590
Vermehrung des Gewichts .	2,56775	3,5710	5,5520	4,3270	4,9320
Rückstand der Schwefelsäure	0,00040	0,0005	0,0006	0,0005	0,0006
Schwefelsäure	2,56735	3,5705	5,5514	4,3265	4,9314
Atomgewicht der Kalkerde .	352,203	351,47	352,08	352,43	351,529.

Die Mittelzahl dieser 5 Versuche ist = 351,9424, was wohl zu 351,9 genommen werden kann. Das Calcium hat dann 251,9 Atomgewicht. Ohne Voraussetzung unwahrscheinlich grosser Beobachtungsfehler kann es also nicht zu 250 angenommen werden.

Als ich kaustische Kalkerde aus dem kohlensauren Kalke, der aus Chlorcalcium bereitet worden war, anwandte, erhielt ich das

Atomgewicht der Kalkerde bei einem Versuche = 353,69 und bei einem anderen 353,56, weil die Salzsäure, welche dabei durch die Schwefelsäure ausgetrieben wird, mit dem Gewicht des Chlors das Gewicht der zu dem Versuche angewandten Kalkerde vermindert, aber durch Schwefelsäure ersetzt wird.

Dass die letzten Zahlen bei diesen Versuchen variirend ausgefallen sind, zeigt, dass die angewandte Methode nicht die schärfste ist. Aber es ist mir nicht geglückt, eine andere zu finden, welche als zweckmässiger angesehen werden könnte.

Werden die Gewichte und die abgewogenen Quantitäten auf den luftleeren Raum reducirt, so wird das Atomgewicht ein wenig schwerer. Aber ist die Mittelzahl nicht die, welche sich der richtigen am meisten nähert, was leicht möglich ist, so kann eine solche Correction dasselbe eben so leicht davon entfernen, als der richtigen Zahl näher bringen. So lange Beobachtungsfehler grösser sind als eine solche Correction, heisst ihre Anwendung Mücken abseihen und Kameele verschlucken.

Ist das Atomgewicht des Calciums = 251,942, so besteht die Kalkerde aus:

Calcium 71,6
Sauerstoff 28,4,

was um 0,327 den Sauerstoffgehalt übersteigt, der bisher angenommen war.

Ich habe im Vorhergehenden die Existenz eines bis jetzt unbekannten Kalksalzes angeführt, nämlich der zweifach-schwefelsauren Kalkerde. Dieses Salz kann für sich dargestellt werden. Wird geglüheter Gips in einer Flasche mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, die Flasche verschlossen und einige Tage lang an einen warmen Ort gestellt, so zerfällt der Gips zu einer Masse von kleinen körnigen Krystallen, und wenn die Säure von Zeit zu Zeit erkaltet, so schiessen einige von diesen Krystallen auf der Innenseite der Flasche daraus an. Die von diesen Krystallen abgegossene und in einem offenen Gefässe hingestellte Schwefelsäure setzt auf's Neue und in dem Maasse, wie sie Feuchtigkeit anzieht, Krystalle ab.

Die körnige Masse wurde auf einen reinen Ziegelstein gelegt unter einem Exsiccator, und als nach einigen Tagen die Säure davon eingesogen war, wurde eine Portion von dem Salze abgewogen und in einem Platintiegel erhitzt, bis davon nur neutraler

schwefelsaurer Kalk übrig war. 0,695 Gr. des sauren Salzes liessen 0,4065 Gr. neutralen schwefelsauren Kalk zurück. Der Verlust betrug also 0,2925. Aber 0,4065 Gr. CaO, SO_3 enthalten 0,23646 Gr. Schwefelsäure, und diese Quantität bedarf, um H_2O, SO_3 zu werden, 0,05307 Wasser, zusammen 0,2895, oder genau dasselbe, was das Salz beim Glühen verlor. Dieses Salz besteht also in 100 Theilen aus:

	gefunden.	Atome.	berechnet.
Kalkerde . .	23,89	1	23,992
Schwefelsäure	68,05	2	68,336
Wasser . .	8,06	1	7,672,

CaO, $SO_3 + H_2O$, SO_3. Ob das Salz, welches sich aus der zerfliessenden Säure absetzt, eben so zusammengesetzt ist, konnte ich nicht erforschen, weil es sich so fest an das Glas angesetzt hatte, dass es sich erst ablösen liess, als Wasser hinzukam.

Das saure Salz zeigt sich unter dem Mikroskope aus kurzen, durchscheinenden, farblosen Prismen bestehend. Man betrachtet es am besten in einem Tropfen Schwefelsäure, weil es sich in trockner Form sehr schnell mit zerflossener Schwefelsäure umgiebt. Lässt man es auf einem Ziegelstein in offener Luft liegen, so bleibt in kurzer Zeit nur neutrale schwefelsaure Kalkerde übrig in Gestalt kleiner poröser Körner, nachdem sich die Säure mit dem Wasser aus der Luft vereinigt hat und dann von dem Ziegelstein absorbirt worden ist. Durch Wasser wird es augenblicklich zersetzt in ein formloses Gipspulver und in verdünnte Schwefelsäure.

Geglüheter schwefelsaurer Baryt giebt ein ganz ähnliches saures Salz, dessen Krystallkörner jedoch bedeutend kleiner sind, aber sie zeigen sich unter dem Mikroskope ebenfalls als Prismen. Es besteht aus BaO, $SO_3 + H_2O$, SO_3 und wird durch Wasser augenblicklich zersetzt.

Bringt man die davon abgegossene Säure in eine offene Flasche, worin sie langsam Feuchtigkeit anziehen kann, so schiessen daraus seidenglänzende Nadeln an, welche den Gipsnadeln ziemlich ähnlich sind. Diese Nadeln bestehen nach einer damit angestellten Analyse, deren Einzelheiten anzuführen überflüssig sein dürfte, aus BaO, SO_3, H_2O, $SO_3 + 2\,H_2O$. Auch dieses Salz wird durch Wasser sogleich zersetzt. —

So weit Berzelius.

Die vorstehende Abhandlung nöthigt uns zu einigen Ge
bemerkungen. Zuvörderst wissen wir nicht, was die Vera
sung gegeben haben mag zu der Aeusserung S. 259, nach wel
unsere früheren Versuche angestellt sein sollen, um die vo
fasste Meinung, dass das Atomgewicht des Calciums 250 sei
beweisen. Der Vorwurf, dass das Resultat einer Untersuch
bestimmt worden sei durch eine vorgefasste Meinung, ist
härteste, welcher einem Naturforscher gemacht werden kann,
wir müssen auf das Entschiedenste gegen eine so schlimme
aussetzung protestiren.

Allerdings schien uns die Vermuthung, dass die Ato
wichte der einfachen Körper Multipla von dem des Wasser
fes sein könnten, einer sorgfältigen Prüfung werth, und
Vermuthung zu *prüfen*, *nicht ihre Richtigkeit zu beweisen*,
unsere Versuche angestellt.

Spätere Versuche, von welchen wir nächstens Rechens
geben werden, haben uns gezeigt, dass *nicht alle* Atomgew
einfacher Körper gerade Multipla von dem des Wasserst
sind. Hieraus aber zu schliessen, dass die mit der grö
Sorgfalt bestimmten Zahlen für gewisse einfache Körper,
sie genau Multipla des Wasserstoffes darstellen, unrichtig
müssten, würden wir nur für die Folge einer vorgefassten
nung halten können. Ob die gefundene Uebereinstimmung
zufällige, oder ob sie durch ein noch nicht erkanntes Gese
stimmt sei, können nur weiter fortgesetzte Untersuchungen le

Was nun die Einwendungen gegen unsere Versuche üb
Zusammensetzung des kohlensauren Kalkes anlangt, so wir
nächst angenommen, dass der von uns dargestellte kohlen
Kalk (von den Versuchen mit dem Doppelspathe ist nich
wähnt) Talkerde enthalten haben *müsse*. Diese Annahm
nicht begründet. Unser Chlorcalcium war, wie fast all
Handel vorkommende, Nebenproduct von der Ammoniakl
tung und also in Folge des Kalküberschusses, mit welche
in Berührung gewesen war, schon im rohen Zustande von
erde völlig frei.

In Betreff der Schwierigkeiten, welche der Darstellung
chlor- und wasserfreien kohlensauren Kalkes entgegenst
müssen wir der Angabe von Berzelius vollständig beipflic
Wäscht man den mit kohlensaurem Ammoniak aus Chlorcal

gefällten Niederschlag mit siedendem Wasser nur so lange aus, bis das abfliessende Waschwasser sich nicht mehr mit salpetersaurem Silber trübt, so findet man das Präparat stets chlorhaltig. Dampft man indessen das Waschwasser, welches chlorfrei zu sein scheint, auf ein sehr geringes Volumen ein, so giebt es eine sehr sichtbare Chlorreaction. Die Entfernung der letzten Spuren von chlorhaltiger Mutterlauge aus dem Niederschlage fordert sehr lange Zeit, indessen haben wir uns überzeugt, dass sie möglich ist. Um den Schwierigkeiten der Entfernung der letzten Spuren von Wasser und Chlor aus dem künstlich dargestellten kohlensauren Kalke zu entgehen, haben wir bei erneuten Versuchen eine andere Methode der Bereitung angewandt; leider führte auch sie, wie man sehen wird, nicht zum Ziele und wir mussten zu dem natürlichen kohlensauren Kalke zurückkehren, dessen Zerlegung uns Resultate lieferte, welche ganz mit den früher erhaltenen übereinstimmten. Berzelius hat Dumas's und unsere Versuche mit dem Doppelspathe nicht berücksichtigt; indessen geben die Versuche von Berzelius wie unsere eigenen uns die Gewissheit, dass nur der reine natürliche kohlensaure Kalk eine Verbindung von bestimmter und constanter Zusammensetzung darstellt. Gegen die Bestimmung des Calciumatomes mittelst Sättigung des gebrannten Kalkes mit Schwefelsäure lassen sich mehrfache Einwendungen machen. Berzelius ist selbst durch die Resultate seiner Versuche nicht befriedigt, und die Schwankungen zwischen den erhaltenen Zahlen, deren höchste von der niedrigsten fast um eben so viel differirt als diese von der von uns angenommenen Zahl, dürften kaum dazu dienen, letztere als unrichtig zu erweisen.

Was die Bemerkung anlangt, dass bei der Wägung die Berechnung auf den luftleeren Raum eine überflüssige Correction sei, so können wir dieser Behauptung durchaus nicht beistimmen. Folgendes Beispiel mag die Nothwendigkeit solcher Reductionen erläutern. Während 1 Kilogr. kohlensaurer Kalk von 2,71 spec. Gew. in der Luft bei + 15° und 0,760 M. Bar. 0,4472 Grm. verliert, wird 1 Kilogr. kaustischer Kalk von 3,08 spec. Gew. unter denselben Umständen nur um 0,3906 Grm. leichter. Wendet man nun zur Analyse 50 Grm. kohlensauren Kalk an, welche 28 Grm. kaustische Kalkerde liefern, so beträgt der durch Nichtberücksichtigung der verdrängten atmosphärischen Luft ent-

standene Wägungsfehler nicht weniger als 11 *Milligrammen*. Das Verhältniss eines solchen Fehlers zu den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern scheint in der That ein anderes zu sein als das einer Mücke zu einem Kameele.

Wir gehen jetzt zur Mittheilung einer neuen Reihe von Versuchen über die Zusammensetzung des kohlensauren Kalkes über, die wir in Folge der Kritik des Hrn. Berzelius über unsere frühere Arbeit angestellt haben.

Um den Einwendungen, welche gegen die Reinheit des angewandten Präparates gemacht werden könnten, zu begegnen, versuchten wir zunächst, kohlensauren Kalk nach einer andern Methode als der früher angewandten zu bereiten.

Wir zersetzten durch Fällung von reinem Chlorcalcium mit kohlensaurem Ammoniak erhaltenen kohlensauren Kalk in der Glühhitze, lösten den erhaltenen Aetzkalk in Wasser und fällten daraus durch einen Strom von gewaschner Kohlensäure kohlensauren Kalk. Das erhaltene Präparat zeigte sich völlig chlorfrei. Dagegen fand sich, dass es unmöglich war, den so gefällten kohlensauren Kalk unterhalb der Temperatur, wobei er Kohlensäure verliert, zu entwässern. Selbst bei 200° hielt das Pulver noch hartnäckig einen Theil seines Wassers zurück.

Es zeigte sich also hier derselbe Uebelstand, welchem Berzelius bei seinen Versuchen begegnete. Wir versuchten, die Menge des in dem Salze enthaltenen Wassers zu bestimmen, um sie von dem Glühverluste abzuziehen; der Versuch erforderte aber zu zahlreiche Wägungen, als dass ein sehr scharfes Resultat hätte erwartet werden können. Die erhaltenen Verhältnisse zwischen Kalkerde und Kohlensäure zeigten sich schwankend zwischen 56,10 — 56,30 Kalkerde in 100 Theilen der wasserfrei berechneten Verbindung. Daraus, dass diese Versuche nicht mit den im Folgenden zu beschreibenden in Uebereinstimmung zu bringen sind und durchaus einen höhern Kalkgehalt lieferten als der natürliche kohlensaure Kalk, möchten wir nur schliessen, dass das in der Verbindung enthaltene Wasser keineswegs blos hygroskopisch, sondern z. Th. als Kalkhydrat derselben eingemengt gewesen sei.

Unter diesen Umständen entschlossen wir uns, die Versuche mit künstlich dargestelltem kohlensaurem Kalke gänzlich aufzu-

ben und zu dem natürlichen zurückzukehren, den wir in der sgezeichnetsten Reinheit uns verschaffen konnten.

Da auch der reinste Doppelspath nicht absolut reiner kohlenurer Kalk ist, so suchten wir zuvörderst die fremden Beimichungen unsers Kalkspaths mit möglichster Schärfe zu bestimen. Wir fanden dieselben in zwei Exemplaren der Menge nach emlich eben so gross als bei unsern frühern Versuchen. Uebriens enthielt das eine Exemplar gar keine Kieselerde, das anere kaum Spuren davon.

1) 28 Grm. Doppelspath gaben:
0,0003 Kieselerde,
0,0098 Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und Spur von Magnesia,
also 0,036 Proc. Unreinigkeiten.

2) 23,5493 Grm. Doppelspath, aus einer andern Quelle bezogen, gaben:
0,0070 manganhaltiges Eisenoxyd und Thonerde,
0,0045 Manganoxyd und Spur von Talkerde,
oder 0,049 Proc. Unreinigkeiten.

Hiernach haben wir die Unreinigkeiten im Mittel, wie bei den ühern Versuchen, zu 0,040 in 100,000 Th. angenommen. Wahrcheinlich sind diese Beimengungen dem Kalkspathe grösstentheils s kohlensaures Eisenoxydul und kohlensaures Manganoxydul eigemengt, es ist indessen klar, dass durch die unserer Berechung zu Grunde gelegte Annahme von 0,040 Proc. einer Einengung, welche keine Kohlensäure verliert, kein irgend merkcher Fehler entstehen kann.

Das Verfahren bei den nachfolgenden Versuchen war dem über von uns beschriebenen gleich. Das Mineral wurde bei 00° getrocknet, bei welcher Temperatur es nach wiederholten ersuchen keine wägbare Menge von Wasser zurückhält.

1) 4,215 Kalkspath gaben 2,361 Kalk. Reducirt auf reinen kohlensauren Kalk =
4,2134 : 2,3594 = 55,997 Proc.

2) 15,1378 Kalkspath gaben 8,4878 Kalk. Reduc. wie oben und auf den luftleeren Raum = 15,1385 : 8,4910 = 56,022 Proc.

3) 23,5493 Kalkspath gaben 13,200 Kalk.
Reduc. wie Nr. 2 = 23,5503 : 13,1958 = 56,031 Proc.

4) 23,638 Kalkspath gaben 13,250 Kalk.
Reduc. = 23,639 : 13,2456 = 56,032 Proc.

5) 42,0277 Kalkspath gaben 23,561 Kalk.
Red. = 42,0295 : 23,5533 = 56,044 Proc.

6) 49,6985 Kalkspath gaben 27,8630 Kalk.
Red. = 49,7007 : 27,8536 = 56,042 Proc.

Arithmet. Mittel aus allen 6 Versuchen:

= 56,028 Kalk,
43,972 Kohlensäure.

Diese Versuche geben das Atomgewicht des Calciums, das der Kohlensäure zu 275 angenommen, zu 250,39 oder fast genau übereinstimmend mit der früher angenommenen Zahl 250, von welcher abzugehen wir also keine Veranlassung finden können.

Es sei uns erlaubt, bei dieser Gelegenheit einige Bemerkungen mitzutheilen über die Kritik, welche die Versuche von Dumas so wie die unsrigen über das Atomgewicht des Wasserstoffes in Berzelius's Jahresbericht, dreiundzwanzigster Jahrgang, erfahren haben. Berzelius tadelt an Dumas's Versuchen, dass sie in einem grossen Maassstabe ausgeführt worden, und bemerkt dabei, dass unsere Versuche in demselben grossen Maassstabe ausgeführt zu sein *scheinen*.

Unsere Abhandlung zeigt, dass sie wirklich in einem grossen Maassstabe ausgeführt worden sind. Gewiss bietet die Ausführung von Analysen in grossem Maassstabe gewisse Schwierigkeiten dar, welche man bei kleinen Versuchen nicht wahrnimmt. Indessen sind diese Schwierigkeiten nicht von der Art, dass sie bei gehöriger Beschaffenheit des Apparats u. s. w. die Richtigkeit des Resultats beeinträchtigen könnten, während der Einfluss gewisser unvermeidlicher Fehler bei den Wägungen in dem Maasse weniger nachtheilig auf das Resultat einwirkt als die gewogenen Mengen vermehrt werden, da es natürlich nicht gleich sein kann, ob ein Fehler auf zehn Grammen Substanz fällt oder ob derselbe auf 100 Grm. sich vertheilt.

Berzelius deutet insbesondere darauf hin, dass bei Dumas's Versuchen ein lufthaltiges Wasser gewogen und dadurch das Atomgewicht des Wasserstoffes zu hoch erhalten worden sei. Obwohl dieser Einwurf unsere Versuche weniger treffen kann, da wir uns zum Austreiben der Luft aus dem Apparate der Luftpumpe bedienten, und also eine Sättigung unseres Wassers mit atmosphärischer Luft undenkbar ist, so wollen wir doch zu zeigen versuchen, wie gross der Einfluss höchstens sein könnte, den die Absorption von Luft durch das gebildete Wasser auf das Resultat auszuüben vermocht hätte.

1 Vol. Wasser absorbirt (Liebig's und Poggendorff's Handwörterbuch, Bd. I. 31) von atmosphärischer Luft, wenn diese in *grosser Menge* dem Wasser dargeboten wird, 0,05 Vol. Hiernach hätten die in unserem ersten Versuche erhaltenen 62 Cb.C. Wasser im günstigsten Falle 3 Cb.C. Luft oder circa 3 Milligr. aufnehmen können. Nehmen wir an, das Wasser habe diese Menge wirklich enthalten, was gewiss nicht der Fall sein konnte, so würde sich das aus der erhaltenen Wassermenge berechnete Atomgewicht des Wasserstoffes von 12,565 auf 12,559 reduciren, also um eine Grösse, die durchaus innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler liegt.

Endlich können wir nicht unerwähnt lassen, dass unsere Versuche keineswegs so eilige Wiederholungen der Dumas'schen Versuche sind, als es nach dem Jahresberichte scheint, dass vielmehr, wie wir in unsern Abhandlungen ausführlich angegeben haben, unsere Versuche, wo nicht früher, doch mindestens gleichzeitig mit denen des Hrn. Dumas angestellt worden sind. Wir bitten namentlich die Bemerkung in unserer Abhandlung über das Atomgewicht des Wasserstoffes und Calciums, d. J. Bd. XXVI. S. 462 zu berücksichtigen, welche die Veranlassung zu unsern Versuchen über den kohlensauren Kalk deutlich angiebt.

XXXV.

Ueber die Atomgewichte des Chlors, des Kaliums und des Silbers.

Es sind seit den Untersuchungen über die Zusammensetzung des Wassers und der Kohlensäure durch Dumas und Stas und die Herausgeber dieses Journals einige Versuche gemacht worden, welche zum Zweck hatten, zu sehen, ob die merkwürdige Erscheinung, dass die Aequivalente des Sauerstoffes, Kohlenstoffes und Wasserstoffes in einem einfachen Zahlenverhältniss zu einander stehen, sich auch bei anderen einfachen Stoffen wiederfinden würde. In dieser Absicht wurden von Marignac und von Laurent Untersuchungen über das Chlor angestellt, aus denen keine sicheren Resultate hervorgingen*). Marignac kam durch Zerlegung des Kupferoxyds durch Chlorwasserstoffsäure, Bestimmung des gebildeten Wassers und Wägung des Chlorkupfers in drei Versuchen auf die Zahl 450,013 für das Aequivalent des Chlors. Indem er die Zusammensetzung des Chlorsilbers und Chlorkaliums als bekannt voraussetzte, nämlich nach den von Berzelius gefundenen Zahlen, so erhielt er durch die Berechnung für das Silber das Aequivalent 1374,0, für das Kalium 498,5, welche er beide in 1375 und 500 umwandelte, so dass Chlor, Silber und Kalium das 36-, 110- und 40fache Atomgewicht vom Wasserstoff haben würden.

Obgleich die Methode der Untersuchung nicht unbeträchtlichen Vorwürfen ausgesetzt sein möchte, so bleibt die Uebereinstimmung in drei verschiedenen Versuchen immer sonderbar.

Zu einem andern Resultate als Marignac gelangte Laurent durch die Analyse der Chloronaphthalise, $C_{20} H_{14} Cl_{10}$. Er fand, dass seine Analysen am besten mit der Formel übereinstimmten, wenn man das Atomgewicht des Chlors = 221 setzte, und dass sich wesentliche Abweichungen zeigten, wenn er statt $Cl = 35 \times 6{,}25 = 218{,}75$ oder $36 \times 6{,}25 = 225$ setzte.

Es wird wohl Niemand diese Methode der Untersuchung als ein Beweismittel gelten lassen. Höchstens dürfte sie als Hülfsargument benutzt werden, um zu zeigen, dass auf anderem, di-

*) Dies. Journ. XXVI. 304. 307.

rectem Wege erhaltene Resultate auch mit dem durch die organische Analyse erhaltenen übereinstimmten.

Sehr bald wurde indessen die Frage durch mehrere andere Personen von Neuem in Anregung gebracht und Versuche angestellt, welche, mit erforderlicher Genauigkeit, Vorsicht und Gewissenhaftigkeit ausgeführt, die Frage zur Entscheidung gebracht zu haben scheinen.

Diese Versuche sind von Pelouze*), von Marignac**) selbst und von Mulder***) angestellt worden.

Marignac hatte gleichfalls wohl Misstrauen in seine erste Methode gesetzt und suchte nun das Atomgewicht des Chlors durch Zerlegung des chlorsauren Kali's, Bestimmung der Zusammensetzung des Chlorkaliums und des Chlorsilbers festzustellen. Pelouze wiederholte Marignac's Versuche mit demselben Erfolge.

Wir wollen beide Untersuchungen hier im Auszuge folgen lassen.

Marignac schlug bei seinen Untersuchungen ungefähr dasselbe Verfahren ein, welches Berzelius vor fast 30 Jahren angewandt hatte.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigtes chlorsaures Kali wurde fein zerrieben und in ein gewogenes, zu der Zersetzung des Salzes bestimmtes Gefäss gelegt, in welchem es eine Zeit lang im Oelbade bis auf + 250° C. erhitzt wurde. Darauf wurde der Apparat nach dem Erkalten gewogen und das Salz durch bis zum Glühen gesteigerte Hitze zerlegt. Bei dieser Zerlegung des geschmolzenen und heftig aufkochenden Salzes ist es gar nicht zu vermeiden, dass das Sauerstoffgas nicht trübe entweicht, durch eine Menge von Salztheilchen, welche bei dem Zerplatzen der Blase mit fortgerissen werden und sich dem Gase sehr lange beimischen. Diese Partikelchen sind so fein, dass, wenn man das Sauerstoffgas in einem gläsernen Recipienten über Wasser auffängt, es auch dort noch oft Stundenlang trübe erscheint. Dieses mechanisch mit fortgerissene Salz besteht im Anfang aus chlorsaurem Kali, später aus überchlorsaurem und

*) *Compt. rend. T. XV. p.* 959.

**) Annalen der Chem. u. Pharm. XLIV. 11. *Biblioth. universell.* 1842.

***) *Scheikund. Onderzoek. ged. in het Lab. der Utrechtsche Hoogeschool.* 5. *St.* 1843.

Chlorkalium. Marignac verhinderte das Entweichen dieses Staubes dadurch, dass er das Gas durch einen langen Retortenhals führte, welcher eine zusammengezogene Stelle hatte, hinter welcher das Rohr mit reinem, mit Salpetersäure ausgezogenem und ausgeglühtem Asbest gefüllt war, durch welchen das Gas hindurch treten musste und auf diese Weise filtrirt wurde. Bei einem Versuche, bei welchem es gelungen war, das Salz völlig zu trocknen, nahm eine U-förmig gebogene und mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefüllte Röhre nicht an Gewicht zu. Diess beweist, dass kein Staub weiter als bis zum Hals geführt war.

Um das Salz, welches sich in der Röhre abgesetzt hatte, gleichfalls zu zersetzen, wurde dieses bei Beendigung des Versuchs gleichfalls rothglühend gemacht.

Berzelius wandte bei seinen Versuchen (Jahresbericht XXIII. S. 58) ein Diaphragma von Filtrirpapier an, welches zuerst auf das Ende des Rohres gelegt, um die Kanten desselben gedrückt und umbunden wurde, so dass es nach dem Abschieben davon einen cylindrischen Sack bildete, durch welchen das Gas filtrirt wurde. Dasselbe wurde vor dem Versuche in ein weiteres Glasrohr luftdicht eingeschoben, welches dem Gase dann seinen Durchgang gestattete, und es wurde mit diesem Rohr getrocknet und gewogen.

Einen nicht weiter sehr beachteten Umstand nahm Marignac wahr, dass nämlich das Sauerstoffgas, welches entweicht, nicht völlig frei von Chlor sei. Der hierdurch herbeigeführte Fehler ist jedoch sehr unbedeutend, denn Marignac fand, dass, als er das Sauerstoffgas beim Heraustreten in kaustisches Ammoniak leitete, er durch salpetersaures Silberoxyd nur einen Niederschlag von 3 Milligr. Chlorsilber erhielt, bei Anwendung von 50 Gr. chlorsauren Kali's.

Es kann hierbei nicht unterlassen werden, auf einen Umstand aufmerksam zu machen, welcher der Beachtung wohl werth sein möchte. Wenn schon chlorsaures Kali für sich, durch Glühhitze zerlegt, etwas freies Chlor entweichen lässt, so ist diess noch viel mehr der Fall, wenn man chromsaures Bleioxyd mit chlorsaurem Kali erhitzt, gleich viel, in welchem Verhältniss die Mischung geschieht. Eine sehr grosse Menge von Chlor erhält man durch Glühen eines Gemisches von Braunstein oder Bleisuper-

oxyd und chlorsaurem Kali. Das Sauerstoffgas bleicht augenblicklich Lakmuspspier und hat einen ausserordentlich starken Geruch nach Chlor.

Dieser Umstand ist von besonderer Wichtigkeit für diejenigen Chemiker, welche bei den organischen Analysen ein Gemenge von chlorsaurem Kali und chromsaurem Bleioxyd angewandt haben. Es ist unmöglich, die Kohlensäure auf diese Weise genau zu erhalten, da eine grosse Menge von Chlor sich derselben stets beimischen muss. Regnault hat diess bei seiner Methode, Gusseisen zu analysiren, übersehen, und es kann dieselbe daher durchaus nicht angewandt werden. Bromeis hat dieselbe Methode empfohlen (Ann. d. Pharm. u. Chemie, XLIII. S. 242), ohne jedoch auf diesen Umstand aufmerksam geworden zu sein.

Quecksilberoxyd, mit chlorsaurem Kali erhitzt, liefert reines Sauerstoffgas. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Chlorentwickelung durch die Einwirkung des sich bei sehr hoher Temperatur entwickelnden Sauerstoffes im *status nascens* hervorgerufen wird; bei der Zerlegung der Quecksilberoxyds ist die Temperatur zu niedrig, daher der Sauerstoff keine Einwirkung ausübt. Kupferoxyd und Kupferoxydul haben diese Wirkung nicht.

Marignac fand das geglühte chlorsaure Kali so ausserordentlich schwach alkalisch, dass er diesen Umstand ganz vernachlässigt hat.

Die Resultate der Analysen, die Marignac erhielt, waren:

	Wasser.	Chlors. Kali.	Sauerst.	Sstff. in 100 Th.
Nach d. 1. Krystallisat.	0,035	46,850	18,844	39,155
	0,010	32,590	12,764	39,165
— 2. —	0,004	37,544	14,705	39,167
	0,019	73,733	28,871	39,156
— 3. —	0,008	63,640	24,922	39,161
— 4. —	0,000	64,690	25,333	39,161.

Im Mittel auf 100 chlorsaures Kali 39,161 Sauerstoff. Diese Zahl stimmt fast genau mit der von Berzelius angeführten überein. Er erhielt aus 100 chlorsaurem Kali 39,150 Sauerstoff.

Das Aequivalent des Chlorkaliums würde nach Marignac's Versuchen 932,14 sein; nach Berzelius 932,568.

Marignac zerlegte auf gleiche Weise das überchlorsaure Kali.

	Wasser.	Ueberchlors.Kali.	Sauerst.	Sstff.in100Th.
Nach d. 1. Krystall.	0,019	48,127	22,109	45,938
— 2. —	0,000	58,286	26,875	46,109
	0,001	61,148	28,196	46,111
— 3. —	0,000	47,582	21,970	46,173
— 4. —	0,001	55,878	25,801	46,174
— 5. —	0,000	50,718	23,419	46,175.

Giebt das chlorsaure Kali 39,161 Sauerstoff, so hätte das überchlorsaure 46,185 geben müssen, eine Zahl, die nie erreicht wurde. Nimmt man das Mittel der drei letzten Versuche 46,174 an, so folgt für das Chlorkalium das Aequivalent 932,577. Marignac fand in allen Rückständen der angewandten Mengen von überchlorsaurem Kali eine gewisse Quantität Eisenoxyd, welche bei dem Auflösen des Chlorkaliums zurück blieb. Seine Vermuthung, dass das Eisen als Eisensäure darin enthalten und der Ueberchlorsäure vielleicht isomorph sein möchte, daher von dem Salze nicht durch Krystallisation zu trennen sei, findet in der von Rose gefundenen Zusammensetzung der Eisensäure, $Fe\,O_3$, keine Bestätigung. Um das Salz vom Eisen zu befreien, kochte es Marignac mit etwas metallischem Eisen und einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure. Alles Eisen wurde hierdurch in Chlorür verwandelt und blieb in der Mutterlauge, das überchlorsaure Kali schoss rein an. Von diesem *ganz reinen* Salze erhielt er 46,187 Proc. Sauerstoff, denn 74,101 Gr. ganz wasserfreies Salz gaben 34,225 Gr. Sauerstoff.

Hierauf untersuchte Marignac die Zusammensetzung des Chlorkaliums und des Chlorsilbers. Das Chlorkalium war z. Th. der Rückstand aus der Reduction des chlorsauren Kali's unmittelbar, z. Th. wurde dieses mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und durch vierfache Krystallisation gereinigt.

Um den Uebelständen beim Filtriren und Wägen des Chlorsilbers mit dem Filter zu entgehen, so wurde dasselbe durch eine gewogene, unten in eine Spitze ausgezogene Glasröhre filtrirt und darin getrocknet und gewogen.

	I.	II.	
Chlorkalium . .	17,034	14,427	
Chlorsilber . .	32,761	27,749	
100Chlorkalium geben	192,33	192,34	Chlorsilber.

Berzelius hatte auf 100 Chlorkalium 194,2 Chlorsilber gefunden.

Marignac berechnet diese beiden Resultate auf den luftleeren Raum, indem er das specifische Gewicht des Chlorkaliums = 1,92 setzt, das des Chlorsilbers 5,50, das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft bei 15 — 20° C. und 720 — 730 Mm. B. zu 0,0012 Gr.

Dann findet er für Berzelius's Versuche 192,32 ClAg,
und für die seinigen 192,26 —

Von seinen Zahlen leitet Marignac für das Aequivalent des Chlorsilbers die Zahl 1792.13 ab. Die von Berzelius angenommene ist 1794,259.

Bei der Untersuchung über die Zusammensetzung des Chlorsilbers verwandelte Marignac 16,469 Gr. Silber in Chlorsilber. Dieses wog 21,860 Gr. Es geben also 100 Th. Silber 132,73 Chlorsilber. Auf den luftleeren Raum berechnet 132,74. Berzelius erhielt 132,70 und 132,79.

Es folgen hieraus für Chlor, Kalium und Silber folgende Aequivalente:

Chlor	442,13.	Berzelius nahm an	442,651
Kalium	490,00		489,916
Silber	1350,00		1351,607.

Pelouze hat Marignac's Analyse des chlorsauren Kali's wiederholt. Er fand in drei Versuchen, dass 100 Th. chlorsaures Kali

60,843; 60,857; 60,830 Chlorkalium gaben. Daraus folgt im Mittel das Aequivalent 932,175 für das Chlorkalium.

Pelouze giebt nicht an, ob er das Fortschleudern des chlorsauren Salzes durch den sich entwickelnden Sauerstoff vermieden habe. Mulder nimmt daraus Veranlassung, einen Versuch mitzutheilen, den er darüber angestellt hat, wie gross die Menge des fortgerissenen Salzes zu sein pflege. Er meint, das Salz bestehe hauptsächlich aus chlorsaurem Kali und könne auf 100 Grm. des Salzes wohl 136 Milligr. betragen.

Reines gut getrocknetes chlorsaures Kali wurde erhitzt und der Sauerstoff durch einen aus 6 Röhrchen (zusammen 2 Meter lang) bestehenden Apparat geleitet. Dieselben waren U-förmig gebogen und in kaltes Wasser gestellt. Vor und nach dem Versuche, als sich in den Röhren ein weisser Hauch abgesetzt hatte,

wurden diese gewogen. Indessen war die letzte Röhre, ungeachtet der ganze Apparat eine Länge von 2 Metern besass, doch nicht völlig frei von dem weissen Beschlage des vom Sauerstoffe mit fortgeführten chlorsauren Kali's. Die Röhrchen hatten bei Anwendung von 11,600 chlorsauren Kali's 0,027 an Gewicht zugenommen.

100 Theile chlorsaures Kali, auf diese Art erhitzt, verloren also durch den weissen Dampf mehr als 0,233 chlorsaures Kali, welches mehr beträgt, als dem von Pelouze angestellten Versuche fehlt, um das Aequivalentgewicht des Chlorkaliums gerade gleich 75 $\times$ 12,5 gefunden zu haben.

Aus diesem Versuche, welcher indessen nicht dazu dient, um ein bestimmtes Atomgewicht zu bestätigen, folgt, dass das, was Pelouze angeführt hat, keinen hinlänglichen Beweis abgeben kann, und dass das Aequivalentgewicht des Chlorkaliums in jedem Falle grösser sein muss als 932,297 oder 74,583 $\times$ 12,5. Berzelius selbst macht auf die oben angegebene Thatsache aufmerksam (Lehrbuch I. S. 170).

Berzelius theilt im Jahresbericht XXIII. S. 56 ff. Marignac's und Pelouze's Versuche mit, jedoch befinden sich in den Zahlen der Versuche des erstern wesentliche Druck- oder Schreibfehler. S. 59. Z. 8 u. 9 v. o. müssen die Zahlen statt 49,173 u. s. w. in 46,173; 46,174; 46,175 umgeändert werden. Z. 5 v. u. die Zahl 48,9916 in 46,187. Berzelius will diesem letztern Versuche kein Stimmrecht ertheilen, weil „man keinen Grund einsieht, warum das eisenfreie Salz weniger Sauerstoff geben sollte als das durch eine Spur davon verunreinigte"; das Bedenken gegen diesen Versuch fällt jedoch mit dem Schreibfehler fort.

Berzelius schliesst den Bericht über Marignac's Versuche, von denen er sagt, dass es scheine, sie seien ohne allen Einfluss einer vorgefassten Meinung, wie das Resultat werden müsse, ausgeführt worden, mit gewissenhafter Genauigkeit und mit Aufmerksamkeit auf alle Umstände, welche Fehler veranlassen können, wodurch diese Arbeit völliges Vertrauen zu verdienen scheint: „Es ist wahrscheinlich unmöglich, jemals über das richtige Atomgewicht irgend eines Körpers Gewissheit zu erlangen; aber wenn man ihm so nahe gekommen ist, dass Versuche so unbedeutend schwanken wie hier, so kann es für die

Anwendung in der Wissenschaft gleichgültig sein, welche von den schwankenden Zahlen gewählt wird, wenn nur Alle dieselben Zahlen gebrauchen. — Inzwischen ergiebt sich daraus, dass weder das Atomgewicht des Chlors, noch das des Kaliums ein gerades Multiplum von dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffes ist, wiewohl diesem das des Silbers sehr nahe kommt."

E. u. Md.

XXXVI.

Ueber das Aequivalent des Zinks.

Von

P. A. Favre.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. Janv.* 1844. *p.* 54.)

Die Hypothese von Prout, durch Dumas vom experimentellen Gesichtspuncte aus betrachtet, ist durch diesen letzteren Chemiker eine Frage von der höchsten Wichtigkeit geworden. Die von Jacquelain veröffentlichten Versuche, das Aequivalent des Zinks zu bestimmen, veranlassten mich, diese Arbeit zu unternehmen. Die von Jacquelain ausgesprochene Ansicht, dass die von ihm gegebene Zahl 414 ein Minimum sei, würde das Zink aus der Reihe der Multipla des Wasserstoffes ausweisen. Allerdings kann man nur durch Versuche bestätigte Theorien annehmen; aber die Versuche haben sich schon zu Gunsten der Multipla des Wasserstoffes für eine grosse Zahl von Körpern gezeigt, und ich glaube daher, dass neue Untersuchungen über das Aequivalent des Zinks nothwendig waren.

Die Geschicklichkeit Jacquelain's liess mich nicht hoffen, durch seine Methode zu einem bessern Resultate zu gelangen; ich habe daher einen anderen Weg eingeschlagen und verschiedene Proben von oxalsaurem Zinkoxyd analysirt, die mit der grössten Sorgfalt dargestellt waren. Ich habe andererseits die Menge von Wasser bestimmt, die nöthig ist, um ein bekanntes Gewicht reinen Zinks zu oxydiren.

Erste Methode.

Die Bestimmung des Zinkäquivalents aus dem oxalsauren Zinkoxyd wurde auf die Art ausgeführt, dass die gasförmigen

Producte der Zersetzung dieses Salzes über rothglühendes Kupferoxyd geleitet und die gebildete Kohlensäure gesammelt wurde. Durch Bestimmung des Gewichtes der Kohlensäure und des als Rückstand erhaltenen Gewichtes des Zinkoxyds hat man alle nothwendigen Data, um das Aequivalent des Zinks zu erhalten, wenn das des Kohlenstoffes bekannt ist.

Ich werde in meiner Abhandlung auf's Genaueste die Darstellung des oxalsauren Zinkoxyds beschreiben, so wie auch den angewandten Apparat, um dieses Salz zu zersetzen und den ganzen Kohlenstoff als Kohlensäure zu sammeln.

Die Art der angewandten Ausführung hat den Vortheil, alle zur Berechnung nöthigen Elemente in einer einzigen Operation zu liefern; ferner erlaubt sie, von zufälligem Wasser, welches das Salz enthalten könnte, abzusehen.

Die letzten Versuche, mit allen durch Prüfung des Verfahrens erlangten Vervollkommnungen ausgeführt, gaben für das Aequivalent des Zinks folgende Zahlen *):

I.	II.	III.	IV.	Mittel.
412,58	412,25	413,36	412,45	412,66.

Diese Zahlen führen auf die Zahl 33,01 für das Aequivalent des Zinks, das des Wasserstoffes zur Einheit angenommen.

Zweite Methode.

Die zweite Reihe von Versuchen wurde so ausgeführt, dass der durch Zersetzung des Wassers mittelst Schwefelsäure und Zink erhaltene Wasserstoff völlig durch Kupferoxyd verbrannt wurde; das Zink wurde rein und in bekannter Menge angewandt. Das durch Verbrennung des Wasserstoffes erhaltene Wasser wurde in absorbirenden Röhren gesammelt und gewogen.

Der angewandte Apparat, so wie die nöthige Vorsicht, um das Gas zu trocknen und die ganze Menge des Wasserstoffes über das glühende Kupferoxyd zu treiben, werden in meiner Abhandlung beschrieben werden. Das Zink war auf die von Jacquelain angegebene Weise gereinigt. Um das Zink durch Schwefelsäure angreifbar zu machen, wurde es in ein Schälchen von Platin gelegt. Die Menge des angewandten Zinks betrug nie unter 16 Grammen und erhob sich bis zu 68 Grammen.

*) Die in den verschiedenen Versuchen gesammelte Kohlensäure stieg bis zu 8 Grammen und betrug niemals unter 5 Grammen.

Ich erhielt für das Aequivalent des Zinks folgende Zahlen, wenn man 12,5 als das für den Wasserstoff bestimmte Aequivalent annimmt:

I.	II.	III.	Mittel.
412,27	411,77	412,42	412,16.

Diese Zahlen stellen durch die Zahl 33 deutlich ein Multiplum des Aequivalentes vom Wasserstoff dar. Sie stimmen ziemlich gut mit den durch die erste Methode erhaltenen.

Man hat also für das Zinkäquivalent:

nach der ersten Methode	412,63
nach der zweiten Methode	412,16
Mittel	412,395.

Nimmt man das Aequivalent des Wasserstoffes = 1, so wird das des Zinks 32,991, eine Zahl, die der Zahl 33 sehr nahe kommt.

XXXVII.

Untersuchung über einige Protein-Verbindungen.

Von

Mulder.

(Auszug. *Scheikund. Onderzoekingen; I. Bd. S.* 51—69. 1842.)

Aus den von Scheerer mitgetheilten Analysen *) über das *Protein*, *Caseïn*, *Fibrin* und *Albumin* ergiebt sich, dass er alle diese verschiedenen thierischen Substanzen auf dieselbe Weise zusammengesetzt gefunden habe, wie ich schon früher angegeben habe. Ueber die wahrscheinliche Formel des in allen diesen Substanzen vorkommenden Proteïns ist die Ansicht von Liebig noch abweichend von der meinigen, so wie ich sie aus meinen Untersuchungen über den Schwefelsäuregehalt der Schwefelproteïnsäure (*Bullet.* 1838. *p.* 119. 1839. *p.* 11 u. 198), aus der Zusammensetzung der Chlorproteïnsäure (*Bull.* 1839. *p.* 400 u.

*) Die vergleichende Nebeneinanderstellung der von Jones, Scheerer, Will und Varrentrapp ausgeführten Analysen mit den von Mulder über dieselben Substanzen schon früher veröffentlichten ist hier der Kürze wegen weggelassen worden. D. Red.

401), der Verbindung mit der Eichengerbsäure (*Bull.* 1838. *p.* 116) und anderer Verbindungen mit Säuren (*Ibid.* 1839. *p.* 16 *ff.*) geglaubt habe ableiten zu müssen.

Ich habe nämlich das Proteïn berechnet:

$$C_{40} = 55{,}29$$
$$H_{62} = 7{,}00$$
$$N_{10} = 16{,}01$$
$$O_{12} = 21{,}70,$$

ein Verhältniss, welches auch vollkommen das mittlere Resultat der von Scheerer und von mir ausgeführten Analysen ausdrückt. Ich muss hierbei bemerken, dass man wegen der geringen Sättigungs-Capacität des Proteïns für die Basen und wegen der geringeren oder grösseren Verunreinigungen, welche immer, besonders im Fibrin, Caseïn, Albumin u. s. w. zurückbleiben, unmöglich bei der Bestimmung des Atomgewichtes vom Proteïn ausgehen kann von der Menge Basis, welche dasselbe aufnimmt, wovon ich mich mit sehr grossem Zeitverlust überzeugt habe. Ich erinnere hierbei an meine vielfachen Versuche über diesen Gegenstand, welche in Poggendorff's Annalen 1837, in dem *Archief* 1838 und in dem *Bulletin* von demselben Jahre angegeben worden sind, und ich will diesen Untersuchungen hier noch folgende beifügen.

Acidum sulfo-proteïcum.

Im *Bullet.* 1839. *p.* 17 theilte ich die Zusammensetzung der Sulfoproteate vom Silber, aus Caseïn und Albumin mit. Sie waren bereitet worden durch mehrtägiges Einweichen von Caseïn und Albumin in Schwefelsäure; darauf wurde Wasser zugesetzt, wodurch die Sulfoproteïnsäure niedergeschlagen wurde. Nach dem Auswaschen derselben wurde sie in Ammoniak gelöst, die Flüssigkeit verdampft, um das überschüssige Ammoniak zu vertreiben, darauf mit Wasser verdünnt und salpetersaures Silber zugefügt. Die gebildeten Präcipitate waren in Wasser unlöslich; sie wurden gut ausgewaschen und getrocknet. Die Analyse derselben gab:

$$C_{40}\,H_{62}\,N_{10}\,O_{12} + (S\,O_3\,Ag\,O).$$

Diese Zusammensetzung beweist, dass die Schwefelsäure so viel Silberoxyd aufnimmt, als nöthig ist, um ein neutrales Salz damit zu bilden, und dass das Proteïn dieser Verbindung folgt.

Aus Albumin (I) und Caseïn (II) wurden erhalten:

	I.	II.	At.	Berechnet.
Proteïn . .	91,66	91,54	1	91,69
Schwefelsäure	8,34	8,46	1	8,31.

Lässt man das Proteïn oder Albumin u. s. w. viele Tage hindurch mit starker Schwefelsäure in Berührung, so wird dasselbe nicht nur verändert, sondern in der starken Schwefelsäure auch aufgelöst. Fügt man dann Wasser hinzu, so erhält man viel weniger Sulfoproteïnsäure, als man ursprünglich Proteïn angewandt hat. Ein grosser Theil bleibt nämlich in der wässerigen Flüssigkeit aufgelöst und wird auch bei der Sättigung derselben mit Ammoniak nur in sehr geringer Menge niedergeschlagen, welche jedoch in ihren Eigenschaften mit der durch Wasser gefällten Sulfoproteïnsäure übereinkommt. Das Wasser, woraus das schwefelsaure Ammoniak herauskrystallisirt ist, ist hellgelb gefärbt und giebt bei dem Verdampfen noch eine kleine Menge derselben Substanz.

Die Sulfoproteïnsäure, welche aus der Schwefelsäure durch Zufügung von Wasser gefällt worden ist (nachdem das Proteïn z. B. 20 Tage lang mit starker Schwefelsäure in Berührung gewesen war), hat eine andere Sättigungs-Capacität als die Sulfoproteïnsäure, welche aus Proteïn bereitet ist, das nur ein paar Tage der Einwirkung starker Schwefelsäure ausgesetzt war. Wird die erstgenannte Säure mit Wasser ausgewaschen, bis durch salpetersaure Baryterde nichts mehr gefällt wird, und darauf die Sulfoproteïnsäure in Ammoniak aufgelöst, das überschüssige Ammoniak verdampft, mit Wasser verdünnt und essigsaures Blei oder salpetersaures Silber zugesetzt, so bilden sich Sulfoproteate von einer anderen Zusammensetzung, als die oben angeführt wurde. Diese Niederschläge sind unlöslich in der Salzauflösung, woraus sie niedergeschlagen werden, aber auflöslich in Wasser, so dass diess trübe wird, wenn es in die durchgeflossene Auflösung des essigsauren Bleioxyds oder des salpetersauren Silberoxyds gelangt. Die Niederschläge werden deswegen nicht ausgewaschen, sondern ausgepresst zwischen Fliesspapier. Bei 120° getrocknet, haben diese Verbindungen bei der Analyse folgende Resultate gegeben:

Silbersalz.	Gefunden.	At.	Berechnet.
C	44,09	40	43,62
H	5,61	62	5,52
N		10	12,63
O		12	17,12
SO_3	7,08	1	7,15
AgO	13,44	1	13,96.

Bleisalz.	Gefunden.	At.	Berechnet.
C	43,90	40	43,93
H	5,50	62	5,56
N		10	12,72
O		12	17,24
SO_3	7,10	1	7,20
PbO	12,23	1	13,35.

Die Uebereinstimmung der Analyse dieser beiden Salze der Formel ist vollkommen. Diese Untersuchung bestätigt schon früher von mir angenommene Formel so sehr, als überhaupt möglich ist. Die beiden Salze sind, wenn Pr Pr und Mo Metalloxyd bezeichnen, = 2 (Pr, SO_3, Mo) + Pr oder eine Verbindung von 1 Aequivalent Sulfoproteïnsäure 2 Aequiv. sulfoproteïnsaurem Bleioxyd oder Silberoxyd.

Ich halte es deswegen auf's Neue für ausgemacht, das Schwefelsäure ein vollkommen sicheres Mittel darbietet zur stimmung des Aequivalent-Gewichtes des Proteïns, und das Formel desselben keine andere ist, als

$$C_{40} H_{62} N_{10} O_{12},$$

während die der Sulfoproteïnsäure Pr, SO_3 ist.

Ausser den genannten Substanzen hat Scheerer noch dere thierische Substanzen, welche ich früher analysirt habe Untersuchung unterworfen.

Leim.

Scheerer hat zu seinen Versuchen Fischleim gebra welcher nicht gekocht, sondern mit Alkohol und Aether aus gen worden war. Daher mögen die Abweichungen in dem serstoff- und Stickstoffgehalte entstanden sein. Da Schee diese Substanz bei 100° getrocknet hat, so glaube ich, das

Wasserstoff in den Versuchen von Scheerer etwas zu gross sein könnte, und bei dieser Annahme stimmen die Resultate seiner Analysen vollkommen mit den von mir gefundenen und mit der Formel überein:

C_{13} = 50,37
H_{20} = 6,33
N_4 = 17,95
O_5 = 25,36,

welche Formel abgeleitet ist aus den Verbindungen, welche der Leim eingeht mit der Gerbsäure *) und der chlorigen Säure **).

Zur näheren Bestimmung des Einflusses, welchen der Gebrauch des Plattfischleims von Scheerer auf die Resultate seiner Analysen ausgeübt haben kann, kann ich hier noch einige Untersuchungen hinzufügen, welche in meinem früheren Laboratorium zu Rotterdam von dem Deventer'schen Oberlehrer M. J. Cop sind angestellt worden.

22,974 Grammen reiner Plattfischleim, bei 125° getrocknet, wurden mit Wasser digerirt, bis nichts mehr aufgelöst wurde. Was ungelöst blieb, betrug nach gutem Trocknen bei 125° 0,38 oder 1,7 Proc.

3,956, auf dieselbe Art behandelt, hinterliessen einen Rückstand von 0,067 oder wiederum 1,7 Proc. Die Menge der im Wasser unauflöslichen Substanz ist also gering, aber ihre Zusammensetzung möchte doch von Einfluss gewesen sein auf die Resultate der Analyse.

0,350 des ungelösten Körpers gaben 0,008 Asche.

0,3155, ohne Asche 0,3083, gaben 0,580 CO_2 und 0,186 Aq. oder:

C = 52,02
H = 6,71.

Hieraus sieht man, dass, wie sehr auch die Zusammensetzung der Substanz, welche aus dem Fischleim in Wasser ungelöst zurückbleibt, von der des Leimes wesentlich verschieden ist, doch der Einfluss derselben auf das Resultat der Analyse kaum bemerkbar sein wird.

Man kann also mit Recht aus meinen Versuchen, in Verein mit den von Scheerer angestellten, die Folgerung ziehen, dass, wenn Fischleim gekocht wird, der Leim in seinen Elementen

*) *Bulletin* 1839. *p.* 24.

**) *Ibid.* *p.* 155.

nicht wesentlich verändert wird, sondern sich nur unter e anderen Form darstellt.

Chondrin.

Das Chondrin, welches Scheerer analysirte, wurde e ten auf die Weise, dass Rippenknorpel gepulvert, mit Salp wasser digerirt und mit Alkohol und Aether ausgezogen wu Ich habe dagegen die Rippenknorpel mit Wasser ausgekoch die Flüssigkeit verdampft. Ausser einer geringen Verschie heit in dem Wasserstoffgehalte stimmt eine dieser Analysen Scheerer mit den meinigen völlig überein. Die andere 1 Proc. Kohlenstoff mehr gegeben als meine und 1,4 Proc. als die andere Analyse von Scheerer selbst. Eine dritte lyse gab ihm C = 49,19. Die erste Analyse wurde nur Kupferoxyd, die zweite mit chromsaurem Bleioxyd, die mit einer Mischung von Kupferoxyd und chlorsaurem Kali a führt.

	S.	S.	M.
Kohlenstoff	49,50	50,90	49,96
Wasserstoff	7,13	6,96	6,63
Stickstoff	14,91	14,91	14,44
Sauerstoff	28,46	27,23	28,59
Schwefel	—	—	0,38.

Ich habe hiernach die Formel 10 (C_{32} H_{52} N_8 O_{14}) + S a stellt, wie sie im *Bulletin* 1838. *p.* 78 angeführt wurde.

C_{320} = 49,93
H_{320} = 6,61
N_{80} = 14,47
O_{140} = 28,58
S_1 = 0,41.

Ich muss hier noch bemerken, dass ich meine Analysen führte bei Anwendung von Bleioxyd und Kupferoxyd und ich bei alleiniger Anwendung des letztern erhalten habe:

C =	50,63	50,61
H =	6,54	6,68
N =	14,47	14,57
O =	28,36	28,14.

Hierbei wird aber der Schwefel nicht in der Verbrenn röhre zurückgehalten, sondern SO_2 gebildet.

Die so eben mitgetheilten Analysen des Chondrins haben zu der Vermuthung der Uebereinstimmung zwischen seiner Zusammensetzung und der des Proteïns Anlass gegeben. In einer folgenden Nummer sollen die Versuche, welche darüber in dem hiesigen Laboratorium von dem Herrn G. D. Schröder ausgeführt werden, mitgetheilt werden, so wie auch eine Untersuchung über das Chondrin, um das Atomgewicht desselben kennen zu lernen.

XXXVIII.

Ueber die Oxydationsproducte des Proteïns im thierischen Organismus.

Von

Mulder.

(*Scheikund. Onderzoek. gedan in het Laborat. der Utrechtsche Hoogeschool. Vijfde Stuk.* 1843. *Bd. I. S.* 550—588.)

Fibrin, *Albumin*, *Caseïn* sind, wie ich schon früher nachgewiesen habe, wesentlich verschiedene Stoffe, verschieden durch ihren Gehalt an Schwefel und Phosphor, aber alle enthalten denselben Grundstoff, nämlich das *Proteïn*, dessen Kenntniss künftig den Schlüssel liefern wird zum Verständniss der Umwandlungen der eigenthümlichsten Stoffe im thierischen Körper, aber bis jetzt noch nicht liefern kann, weil dieselbe noch neu und unvollkommen ist.

Einen Beitrag zu dieser Kenntniss wird man in der folgenden Abhandlung finden, von welcher wir hier im voraus, um besser verstanden zu werden, den Inhalt in der Kürze mittheilen wollen.

1) Das *Tri-oxy-proteïn* (*Bulletin* 1839. *p.* 404) kommt in dem thierischen Körper jederzeit vor.

2) Dasselbe bildet sich in den Lungen aus Proteïn und dem Sauerstoffe der Luft, strömt sodann durch die Arterien; das Proteïn wird also zum Bindemittel für den Sauerstoff, welcher beim Athmen aufgenommen wird.

3) Bei Entzündungen findet sich eine weit grössere Menge desselben vor; durch die Gegenwart dieser grösseren Menge scheint eben die Entzündung bedingt zu sein.

4) Es bildet sich nach und nach aus Fibrin und Albumin (wahrscheinlich auch aus Caseïn), unter sehr verschiedenen Umständen, immer aber nur, wenn der Sauerstoff zu diesen Stoffen freien Zutritt hat, zum Beispiel beim Kochen, durch blosses Hinstellen an die Luft u. s. w.

5) Diesen eigenthümlichen Stoff hat Bouchardat mit dem Leim verwechselt.

Bouchardat hat nämlich versucht nachzuweisen, dass das Fibrin eine Verbindung sei einer Proteïnverbindung mit Leim *), und Dumas **) hat sich beeilt, daraus einige Schlüsse zu ziehen, um sich die Ehre der Entdeckung zu sichern. Obgleich nun Dumas einige Wochen später diesen Ausspruch, dass Leim im Fibrin enthalten sei, zurücknahm, so theilt er doch die Analyse dieser Substanz mit; aber diese Analyse ist hinsichtlich des Kohlenstoffgehalts um nicht weniger als 3 Procent unrichtig ausgefallen, denn er erhielt das folgende Resultat, wie es angegeben ist in den *Comptes rendus* 1842. *p.* 995. 28. *Nov.*:

	I.	II.
C =	47,68	48,15
H =	6,77	6,97
N =	15,04	14,87
O =	30,51	30,01.

Nach Bouchardat giebt das Fibrin, wenn man es mit Wasser auskocht, Leim. Er hat hierzu Pseudomembrane und Entzündungskrusten genommen, und obwohl er sagt: „*à l'état normal dans la fibrine de l'homme en santé, il est quelquefois difficile d'établir nettement la présence de la gélatine*," so muss das Fibrin doch Leim enthalten und nach Dumas immer mehr Stickstoff und weniger Kohlenstoff liefern als das Eiweiss.

Man hat bei den Versuchen von Bouchardat zweierlei zu unterscheiden: Fibrin von gesunden Individuen und krankhafte, für Fibrin angesehene oder theilweise daraus bestehende Erzeugnisse. Bouchardat hat in dem gesunden Fibrin eine so geringe Menge Leim gefunden, dass die Anwesenheit desselben zuweilen nur schwierig nachzuweisen war, aber er hat angegeben,

*) *Compt. rend.* 20. *Juin* 1842. *p.* 962.

**) *Ibid. p.* 961.

dass er denselben in den Entzündungskrusten und in den Pseudomembranen beständig gefunden habe. Wie es sich mit dem gesunden Fibrin verhält, werden wir bald sehen.

In den Pseudomembranen muss nothwendig Leim vorkommen. In dem *Natuur-en Scheikundig Archief*, *Deel* 4. *S.* 376, habe ich 1836 folgende Zusammensetzung einer Pseudomembran mitgetheilt:

Zellengewebe	1,4
Faserstoff	28,6
Gallerte (Leim) } Fleischextract }	70,0
	100,0 *).

Es muss nothwendig in den serösen Häuten, wenn sie entzündet sind, Fibrin abgesetzt und von dem Gewebe der serösen Häute etwas zurückgelassen werden. Das Brustfell giebt beim Kochen Leim; eine Pseudomembran, welche sich aus demselben durch Entzündung gebildet hat, muss also immer mehr oder weniger Leim geben. So ist es überall, wo eine Entzündung des Zellengewebes eingetreten ist, und Bouchardat hat es für merkwürdig gehalten, dass er Leim gefunden hat, während doch das Gegentheil sehr befremdend gewesen wäre.

Was nun die Entzündungskruste betrifft, so ergiebt sich aus den von J. W. von Baumhauer auf meine Veranlassung unternommenen und mit aller Sorgfalt ausgeführten Versuchen, dass in derselben kein Leim vorkommt.

Nach der Vorschrift von Bouchardat wurde die Entzündungskruste durch Kneten unter Wasser von ihrem Serum (und also von Albumin) befreit, mit 3mal ihrem Gewichte Wasser gekocht, bis die Hälfte des Wassers verflüchtigt war, darauf filtrirt und zum Abkühlen hingestellt. Diese Flüssigkeit gab einen reichlichen Niederschlag mit neutralem essigsaurem Blei, und eine neue Menge organischer Materie wurde aus der Bleisalz im Ueberschuss enthaltenden und filtrirten Flüssigkeit abgeschieden, als die freie Essigsäure mit Ammoniak gesättigt wurde. Dieser zweite Nie-

*) Aus den folgenden Versuchen ergiebt sich, dass statt des Wortes Faserstoff Bi-oxy-proteïn gelesen werden muss, und statt der hier angeführten Gallerte Tri-oxy-proteïn.

derschlag war ganz von derselben Beschaffenheit als jener erstere; durch diese beiden Reactionen ist es ausgemacht, dass es kein Leim ist, was man in der Abkochung der Entzündungskruste vorfindet.

Wenn man die in Wasser auflösliche Substanz für sich im reinen Zustande haben will, so muss man die zur Trockenheit eingedampfte Masse mit Alkohol ausziehen. Auf diese Art wird ausser einer Spur von Fett noch eine kleine Quantität eines Gemenges ausgezogen, dessen Untersuchung später erfolgen wird.

Die Analyse der in Wasser auflöslichen Substanz der Entzündungskruste, mit Alkohol ausgezogen und bei 120° getrocknet, hat dem Herrn von Baumhauer gegeben:

0,102 gaben 0,008 Asche.

$$C = 51{,}48;\ H = 6{,}56.$$

Dieselbe besass alle Eigenschaften des in Wasser auflöslichen Körpers, den man beim Auskochen von Fibrin und Albumin erhält und der weiter unten ausführlich behandelt werden wird. Sie lieferte ungefähr 15 Proc. Stickstoff.

Ohne hier weiter auf eine Erklärung der Entstehungsweise dieses Stoffes einzugehen, die später folgen wird, ist es hier hinlänglich, zu bemerken, dass derselbe kein Leim ist. Dieser enthält nämlich: $C_{13} = 50{,}37$; $H_{20} = 6{,}33$; $N_4 = 17{,}95$; $O_5 = 25{,}36$.

Es war nun wichtig, zu untersuchen, ob die Entzündungskruste, wenn sie im Ganzen einer Elementaranalyse unterworfen würde, Resultate lieferte, welche in der Mitte ständen zwischen den vom Fibrin und von der eben genannten Substanz erhaltenen. Die Menge derselben wechselt vielleicht, aber in demselben Verhältniss, als eine grössere Quantität derselben mit dem Fibrin verbunden ist, muss der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt geringer ausfallen als bei der Analyse des Fibrins. Folgende Analysen sind von Herrn von Baumhauer ausgeführt mit einer Entzündungskruste, die fein zertheilt, mit kaltem Wasser lange ausgeknetet und mit Alkohol ausgezogen und auf diese Art von Albumin und Fett befreit worden war.

I. 0,2795 der Substanz, von einem Pleuriticus, gaben 0,0035 Asche.

II. 0,426 der Entzündungskruste von Pferdeblut*) gaben 0,0025 Asche.

	I.	II.	
C =	52,53	52,95	52,68
H =	6,93	7,04	6,90
N =	15,51		
O =	25,03.		

Hierzu muss noch die Menge des Schwefels und Phosphors gerechnet werden, welche hier nicht bestimmt worden sind.

Aus diesen Resultaten ersieht man nun, dass die untersuchte Entzündungskruste ein Gemenge sein muss von Fibrin, von einem sogleich zu erwähnenden Stoffe und von der in kochendem Wasser auflöslichen, vorher angeführten Substanz. Beim Auskochen eines Theiles der Entzündungskruste mit Wasser zeigte sich, dass von diesem letzteren eine bedeutende Menge darin enthalten sei. 8,689 der feuchten, mit Wasser gut ausgekneteten, aber nicht mit Alkohol behandelten Entzündungskruste von einem Pleuritis haben dem Hrn. v. Baumhauer nach einem viertelstündigen Kochen mit Wasser und nach dem Trocknen bei 120° gegeben:

In Wasser auflösliche Substanz	0,203
- - unlösliche -	1,220
Wasser	7,266
	8,689.

In 100 Theilen also:

In Wasser auflösliche Substanz	14,2
- - unlösliche -	85,8
	100,0.

Durch ein viertelstündiges Kochen wurde nun wahrscheinlich nicht Alles ausgezogen. Jedenfalls sieht man, da das Fibrin bei einem viertelstündigen Kochen nur Spuren von in Wasser auflöslicher Substanz abgiebt, dass die Entzündungskruste von dem Fibrin durchaus verschieden sich verhält. Es ist indessen möglich, dass die Menge desselben in den verschiedenen Krusten verschieden ist.

*) Auf dem Pferdeblut findet man meistens eine Entzündungskruste, auch bei gesunden Thieren; eine Eigenthümlichkeit, welche Beachtung verdient.

Das Resultat dieser Untersuchung ist also folgendes: dass die Entzündungskruste einen eigenthümlichen Stoff enthält, welcher vom Fibrin, Albumin, Caseïn, so wie auch vom Leim und Chondrin verschieden ist, und dass die Kruste eben durch ihren Gehalt an diesem Stoffe von dem Fibrin, mit welchem man die ganze Kruste verwechselt hat, zu unterscheiden ist. Dieselbe enthält also ausser Fett *) eingeschlossenes Eiweiss und einen in Wasser unlöslichen Körper, eine bisher in dem thierischen Körper nicht beachtete Substanz, deren Untersuchung unten ausführlich wird mitgetheilt werden und die mit derjenigen identisch ist, welche man aus Fibrin und Albumin durch Kochen in Wasser an der Luft sich verschaffen kann. Diese Substanz präexistirt in der Entzündungskruste.

Vor vielen Jahren schon hat Berzelius bemerkt, dass Fibrin oder Albumin, mit Wasser gekocht, theilweise sich im Wasser auflösen **). Diese Versuche habe ich 1836 in etwas ausgedehnterem Maassstabe wiederholt ***).

Nach 40stündigem Kochen gaben Fibrin, so wie mit Wasser ausgekochtes und gut ausgewaschenes coagulirtes Albumin:

	Fibrin.	Albumin.
In Wasser Unauflösliches	79,33	63,08
- - Auflösliches	20,67	36,92.

Das wässerige Extract wurde bis zur Trockenheit verdampft und mit Alkohol ausgekocht; ein Theil löste sich in demselben auf, nämlich:

	Fibrin.	Albumin.
Ungelöst	59,3	66,0
Aufgelöst	40,7	34,0.

Aus diesen Versuchen, so wie aus einigen angestellten Reactionen schloss ich damals S. 358: „Es giebt kein Kennzeichen des Leims, *welcher viele Stunden lang gekocht hat*, welches an

---

*) *Natuur-en Scheikundig Archief, Deel* 4. *S.* 368. — Dass das Fett mit eine Ursache davon ist, dass die Entzündungskruste auf der Flüssigkeit schwimmt, ist auf's Neue bestätigt worden durch den Hrn. von Baumhauer, welcher in einer solchen Kruste von einem Pferde fand:

Fett, durch Aether ausgezogen	3,276,
Kruste, unlöslich im Aether	96,724.

**) Lehrbuch, Bd. 9. S. 51.

***) *Natuur-en Scheikund. Archief, Deel* 4. *S.* 354.

diesem Stoffe (dem in Alkohol unauflöslichen) nicht wieder gefunden würde, und wir können deswegen annehmen, dass beim Kochen von Faserstoff und Eiweiss in Wasser Leim gebildet werde."

Schon in dem vorigen Jahre wurden in dem hiesigen Laboratorium dieselben Versuche wiederholt, um durch die Elementaranalyse die Zusammensetzung des lange gekochten Fibrins und des wässerigen und alkoholischen Extractes zu untersuchen. In der genannten, in Wasser auflöslichen Substanz aus Fibrin und Albumin hatte ich, ausgehend von den dem lange gekochten Leime beigelegten Eigenschaften, geglaubt, dieselben wiederzufinden. Seitdem aber in dem hiesigen Laboratorium der lange gekochte Leim untersucht und dabei gefunden wurde, dass Bleisalz den lange gekochten Leim nicht niederschlägt, während die anderen Fällungsmittel sowohl auf Proteïnverbindungen als auf Leim hindeuten, so entstand ein Zweifel, ob auch die in Wasser auflösliche Substanz aus Fibrin und Albumin wirklich Leim sei. Diess erforderte eine neue Untersuchung. In keinem Falle glaubte ich früher, dass der Leim ein *Bestandtheil* sei des Fibrins und Albumins, sondern nur, dass er als ein Zersetzungsproduct dieser Körper, also als ein neuer, aus ihnen entstandener Stoff anzusehen sei. Endlich verdient noch bemerkt zu werden, dass Gmelin schon vor längerer Zeit, so wie Wöhler und Vogel noch vor Kurzem bemerkt haben, dass Albumin und Fibrin, wenn sie in verschlossenen Röhren mit wenig Wasser bis zu einer Temperatur von 150 bis 200° erhitzt werden, sich vollständig auflösen *).

Zu der folgenden Untersuchung wurden Fibrin und Albumin angewandt. Das Fibrin war von Ochsenblut, das Albumin aus Eiern coagulirt und mit kochendem Wasser gut ausgewaschen. Beide wurden gekocht, die Flüssigkeit abgegossen, auf's Neue mit Wasser ausgekocht u. s. w., die Flüssigkeit bis zur Trockenheit eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, endlich auch diese Flüssigkeit verdampft. Ich nenne die verschiedenen Mengen unauflösliches Fibrin und Albumin, den in Wasser aufgelösten Theil und den in Alkohol aufgelösten Theil des Fibrins und Albumins.

*) Annal. der Chem. u. Pharmacie. Febr. 1842.

Um diese Versuche, in Verbindung mit den von Bouchardat angegebenen, besser zu verstehen, muss erwähnt werden, dass, wenn man irgend ein Fibrin oder Albumin in Wasser kocht, sei es von entzündetem oder trocknem Blute, von *serum sanguinis* und von Hühnereiern, man immer bei dem ersten 4stündigen Kochen eine Substanz erhält, die auflöslich ist in Wasser, während unauflösliche zurückbleiben; dass diese letzteren bei erneuertem Kochen, von 4 zu 4 Stunden mit einer frischen Quantität Wasser, immer eine neue Menge von in Wasser auflöslichen Stoffen liefern; dass die übrigbleibende unauflösliche Substanz beim Fibrin einen immer geringeren Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt, einen grösseren Sauerstoffgehalt bekommt, bis derselbe endlich constant wird; dass der in Wasser aufgelöste Theil, sowohl vom Albumin als vom Fibrin, abgedampft, mit Alkohol ausgezogen und mit kaltem Wasser behandelt, beinahe gänzlich auflöslich ist in kaltem Wasser und gleichfalls weniger Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff und mehr Sauerstoff als das Proteïn enthält; endlich, dass durch Kochen aus diesem letzteren der in Alkohol auflösliche Stoff entsteht, in welchen es zuletzt ganz umgewandelt werden kann, in ein Gemenge nämlich mehrerer eigenthümlicher extractartiger Substanzen, deren Untersuchung später folgt. Sie sind Zersetzungsproducte, keine höheren Oxydationsstufen des Proteïns. Von diesen kommt auch das Ammoniak im Destillat nicht allein beim Fibrin, wie Dumas beobachtet hat, sondern auch beim Hühnereiweiss, so wie bei allen fibrösen und albuminösen, wahrscheinlich auch bei den käseartigen Materien, welche, mit Wasser gekocht, alle mehr oder weniger verändert werden und alle eine beträchtliche Quantität Ammoniak bei der trocknen Destillation geben.

Um die in Wasser auflöslichen und unauflöslichen Substanzen näher kennen zu lernen, war es nothwendig, das Albumin und Fibrin verschieden lange Zeit zu kochen und die Producte der verschiedenen Behandlungen von einander gesondert zu erhalten. Ich führe diess hier absichtlich an, da Bouchardat zu glauben scheint, dass man nur aus Fibrin, und namentlich aus Fibrin von entzündetem Blute, in Wasser auflösliche Stoffe (von ihm Leim genannt) erhält, und dass man durch 4stündiges Kochen daraus Alles auszuziehen im Stande ist, wodurch es also begründet zu

sein scheint, dass die Stoffe, welche man erhalten hat, im Fibrin präexistirten.

Untersuchen wir nun zuerst die verschiedenen Producte aus Ochsenfibrin und Hühnereiweiss, durch Kochen mit Wasser erhalten. Folgende Versuche sind angestellt worden mit Fibrin, welches 4 Stunden lang, mit Fibrin, welches 26 Stunden, mit Fibrin, welches in einem Papinianischen Topf mit Wasser ausgekocht worden war, mit Albumin, das 86, 127 und 150 Stunden in einem Kolben kochend gehalten worden war.

Die Analysen des Stoffes aus dem 4 Stunden lang gekochten Fibrin, die von dem Hrn. von Baumhauer ausgeführt worden sind, sind mit v. B. bezeichnet.

In Wasser löslicher, in Alkohol unlöslicher Körper aus 4 Stunden lang gekochtem Fibrin, bei 120° getrocknet.

I. 0,3695 gaben 0,0115 Asche *).

	I. v. B.	II.
C =	51,13	51,69
H =	6,48	6,64
N =		15,09
O =		26,58.

Diese in Wasser auflösliche Substanz wird durch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen; filtrirt man das Präcipitat ab, und sättigt man die freigewordene Essigsäure mit Ammoniak, so fällt eine neue Quantität desselben Körpers nieder, und filtrirt man auch diese ab und versetzt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, so bleibt ein Stoff aufgelöst, der die nämliche Zusammensetzung und durch das Verdampfen die Eigenschaft erhalten hat, durch essigsaures Blei vollständig niedergeschlagen zu werden.

Das ungelöst gebliebene Fibrin wurde jetzt auf's Neue 22 Stunden lang mit Wasser gekocht, das Wasser verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen; es blieb eine neue grössere Quantität, als das erste Mal, von einem in Wasser auflöslichen Stoffe zurück, welcher alle Eigenschaften mit dem vorigen gemein hatte.

---

*) Dieser bedeutende Aschegehalt rührt davon her, dass während des Kochens etwas von dem Glase ist aufgelöst worden.

Das, was nach diesem letzteren Auskochen *unlöslich geblieben war*, gab nach dem Ausziehen desselben mit Alkohol, bei 120° getrocknet:

0,290 an Asche 0,003. Ferner:

C = 53,69
H = 6,90
N = 15,63
O = 23,71.

Fibrin, einige Tage lang in einem Papinianischen Topfe mit Wasser gekocht und Alles wie früher behandelt, gab:

In Wasser Auflösliches, in Alkohol Unauflösliches.

0,194 an Asche 0,010; und

C = 51,84
H = 6,78
N = 15,67
O = 25,71.

In Wasser und Alkohol Unauflösliches.

0,540 an Asche 0,050 *);

C = 53,72
H = 6,73
N = 14,82
O = 24,73.

Eiweiss von Hühnereiern, 150 *Stunden gekocht* und wie oben angegeben behandelt.

In Wasser Auflösliches, in Alkohol Unauflösliches.

Die wässerige Auflösung wurde mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit abgedampft.

I. 0,180 gaben 0,005 Asche.

Das durch neutrales essigsaures Bleioxyd Gefällte wurde abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt, der entstandene neue Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit eingedampft zur Trockenheit.

---

*) Dieser grosse Aschegehalt ist dem Schwefelzinn u. s. w., von der Verzinnung des Topfes herrührend, zuzuschreiben.

II. 0,156 gaben 0,003 Asche.

	I.	II.
C =	51,38	51,99
H =	6,78	6,60
N =	15,01	
O =	26,82.	

Die Substanzen aus diesen Bleiverbindungen haben dieselbe usammensetzung wie die aus der Entzündungskruste, dem Stunden lang gekochten und aus dem im Papinianischen Topfe ekochten Fibrin.

In Wasser und Alkohol Unauflösliches.

0,557 gaben 0,016 Asche; ferner:

C =	54,99
H =	7,16
N =	15,33
O =	22,52.

Von einer anderen Bereitung gab derselbe in Wasser nach 0stündigem Kochen unauflösliche Stoff aus dem Eiweiss, nachm er vorher mit Alkohol ausgezogen worden war, bei der nalyse:

0,268 an Asche 0,006.

C =	54,55
H =	7,09.

Vergleichen wir nun die gefundenen Resultate der Analyse es in Wasser auflöslichen und in Alkohol unlöslichen Theiles er Entzündungskruste mit dem aus Fibrin durch vierstündiges ochen und durch Kochen im Papinianischen Topfe erhaltenen örper, so wie mit dem aus dem auf gleiche Art behandelten Eieiss dargestellten Stoffe, so finden wir bei allen vollkommene ebereinstimmung. Alle lassen sich ausdrücken durch:

C_{40} =	51,43
H_{64} =	6,72
N_{10} =	14,92
O_{16} =	26,93.

Diess ist dieselbe Zusammensetzung, welche wir für das Tri-ky-proteïn gefunden haben, einen Stoff, den man bei der Be-

handlung des in Kali aufgelösten Albumins, Caseïns oder Fibrins mit Chlor erhält. Es entsteht dann ein flockiger Niederschlag, welcher besteht aus:

$$C_{40}\,H_{62}\,N_{10}\,O_{12} + Cl_2\,O_3.$$

Wird dieser Körper mit Ammoniak übergossen, eingedampft und mit Alkohol ausgezogen, so wird das Ammoniaksalz durch den Alkohol aufgelöst und

$$C_{40}\,H_{62}\,N_{10}\,O_{15} + H_2O$$

bleibt zurück *).

Es ist diess derselbe Körper, welcher in entzündetem Blute vorkommt und durch Kochen aus Fibrin und Albumin (wahrscheinlich auch aus Caseïn) gebildet werden kann. Wir behalten die Benennung Tri-oxy-proteïn bei, ohne damit etwas Anderes andeuten zu wollen, als dass in demselben 3 Atome Sauerstoff mehr enthalten sind als in dem Proteïn. Das Proteïn ist eine sehr complicirte Verbindung; es oxydirt sich wahrscheinlich einer seiner Bestandtheile; aber dieser neue Stoff bleibt nichtsdestoweniger mit den anderen Bestandtheilen des Proteïns verbunden, so dass das Proteïn selbst gleichsam oxydirt zu sein scheint. Wie man auch immer diese Substanz bereiten mag, sie besitzt immer dieselben Eigenschaften. In Verbindung mit Metalloxyden bildet sie vorzugsweise Doppelsalze von folgender Zusammensetzung:

$$(C_{40}\,H_{62}\,N_{10}\,O_{15} + MO) + (C_{40}\,H_{62}\,N_{10}\,O_{15} + H_2O).$$

Die Eigenschaften des Tri-oxy-proteïns, wie man es aus dem chlorigsauren Proteïn mittelst Ammoniak erhält, sind ganz dieselben wie die des auf die oben angeführte Weise aus Fibrin, Albumin und aus der Kruste des entzündeten Blutes dargestellten Präparates.

Alle diese Präparate sind auflöslich in kaltem Wasser **), unlöslich in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, sie reagiren weder sauer noch alkalisch.

Alle werden auf gleiche Weise aus der wässerigen, mehr oder weniger concentrirten Auflösung durch verdünnte Salpeter-

*) S. *Bulletin* 1839. *p.* 404. *Scheikund. Onderzoek. S.* 259.

**) Die aus dem chlorigsauren Proteïn erhaltene Substanz wird nach starkem Trocknen schwieriger vom Wasser aufgelöst und dieselbe ist etwas gefärbt, die andern sind weiss; je mehr gefärbt die erstere ist, desto mehr weicht sie in ihrer Zusammensetzung von den andern ab, und sie kann selbst bis zu 1 Proc. Kohlenstoff weniger geben bei der Analyse. (*Bulletin* 1839. *p.* 407.)

säure, verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, dreibasische Phosphorsäure, Gerbsäure, Chlorwasser, Sublimat, neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd gefällt; die Auflösung des aus chlorigsaurem Proteïn dargestellten Tri-oxy-proteïns wird durchgehend etwas stärker präcipitirt; beim Sättigen der durch die Fällung freiwerdenden Essigsäure mittelst Ammoniak wird bei allen die ganze Menge gefällt, so dass (wenn nicht zu viel Ammoniak zugesetzt worden ist) kein organischer Stoff in der Flüssigkeit zurückbleibt; ferner werden sie gefällt durch salpetersaures Silber, durch schwefelsaures Zink und Eisen. Dagegen werden sie aus der wässerigen Lösung nicht präcipitirt durch verdünnte Essigsäure, durch neutrale Salze von Kali und Natron, nicht durch Cyaneisenkalium, ein Salz, welches auf das unveränderte Proteïn so empfindlich reagirt, nicht durch Chlorbaryum und Chlorammonium.

Alle lösen sich nach und nach in Kali, Natron, Ammoniak auf; mittelst des letzteren kann man durch Verdampfung des überschüssigen Ammoniaks ein neutrales Ammoniaksalz erhalten, welches mit neutralen Metallsalzen bestimmte Verbindungen giebt. Die Verbindungen, welche das aus dem chlorigsauren Proteïn bereitete Tri-oxy-proteïn eingeht, sind früher näher untersucht worden (s. *Scheikund. Onderzoek. etc.* S. 259). Die mit dem durch Kochen bereiteten Tri-oxy-proteïn darstellbaren Verbindungen sind absichtlich nicht näher untersucht worden, da dieselben niemals so rein haben erhalten werden können.

Das beim Kochen von Fibrin und Albumin unaufgelöst Zurückbleibende giebt bei der erneuerten Behandlung mit Wasser und Kochen eine neue Menge von auflöslicher Substanz. Der ungelöste Rückstand ist verschieden vom Fibrin und Albumin, und diess ist ein Umstand, der Beachtung verdient, da derselbe einen Irrthum in der von Dumas *) angestellten Untersuchung erklärt. Beim Kochen von Fibrin nämlich bildet sich ein Gemenge von Fibrin mit einem unlöslichen Körper, dessen Menge bei längerem Kochen beständig zunimmt, während die des Fibrins abnimmt; zuletzt erhält man eine Substanz von constanter Zusammensetzung, welche durch die folgende Formel ausgedrückt wird:

*) *Comptes rendus*, 28. *Nov.* 1842.

$C_{40} = 53{,}36$
$H_{62} = 6{,}75$
$N_{10} = 15{,}45$
$O_{14} = 24{,}44.$

Einen Körper von derselben Zusammensetzung hat Dr. van Laer aus den Haaren erhalten *), auf welchen Scheerer zuerst aufmerksam gemacht hat. Dieser Stoff ist Bi-oxy-proteïn genannt worden und entsteht aus den Haaren, wenn diese in Kali aufgelöst werden; bei Hinzufügung von wenig Säure wird zuerst Proteïn niedergeschlagen und darauf, bei Zusatz von viel Säure, diese Substanz. Die 2 Aequiv. Schwefel nämlich in den Haaren geben mit 2 KO, 2 SK und O_2, welche letztere sich mit $C_{40} H_{62} N_{10} O_{12}$ verbinden.

Auf einem ganz anderen Wege wird dieser Körper, welcher O_{14} enthält, durch Kochen von Fibrin dargestellt. Derselbe wird nämlich aus dem Proteïn bei Einwirkung des Sauerstoffes der Luft zuerst gebildet, und aus demselben durch Aufnahme von noch 1 Aequiv. Sauerstoff aus der Luft entsteht der in Wasser auflösliche, oben angeführte Stoff. Diesen Körper hat Dumas wahrscheinlich anstatt des Fibrins analysirt; er enthält weniger Stickstoff und weniger Kohlenstoff und Wasserstoff. Von dieser Substanz sind weiter oben die Analysen mitgetheilt worden.

In dieser Hinsicht verhält sich das Albumin durchaus verschieden von dem Fibrin. Beim Kochen geht es nicht zuerst in das Bioxyd über, sondern unmittelbar in das Trioxyd; was ungelöst bleibt, ist unverändertes Albumin (s. oben).

Nichts ist natürlicher, als diess Bi-oxy-proteïn auch in der Entzündungskruste anzunehmen, und wirklich kommen die Resultate der oben angeführten Analysen damit überein, dass die ganze Entzündungskruste eine Verbindung sei von Bi- mit Tri-oxy-proteïn.

Man sieht also, dass in der Entzündungskruste Bi- und Tri-oxy-proteïn vorkommen, dass durch kurzes Kochen des Fibrins Tri-oxy-proteïn und durch lange anhaltendes Kochen desselben Bi-oxy-proteïn und Tri-oxy-proteïn gebildet werden, aus dem Albumin aber nur das letztere.

---

*) *Scheikund. Onderzoekingen*, S. 167.

Die Frage ist nun, ob im Fibrin wirklich Tri-oxy-proteïn in grösserer oder geringerer Menge präexistirt. Nach dem etwas geringeren Stickstoffgehalt (keineswegs höheren, wie Dumas angegeben hat) und nach dem etwas geringeren Kohlenstoffgehalt, welche ich bei meinen früheren Analysen *) erhielt, ist dieses nicht unwahrscheinlich; aber es ist schwierig, diess durch Elementaranalysen festzustellen, da die Zusammensetzung des Oxyproteïns der des Proteïns sehr nahe kommt. Die von Scheerer beobachtete Eigenschaft des Fibrins, im feuchten Zustande Sauerstoff zu absorbiren, unterstützt die Vermuthung sehr. Das Fibrin muss, in Folge dieser Eigenschaft, um so mehr Sauerstoff enthalten, je länger dasselbe bei seiner Bereitung mit der Luft in Berührung geblieben ist.

Eine andere Beobachtung, von Bouchardat, beweist das auflösende Vermögen von sehr verdünnter Salzsäure gegen Fibrin, während sie dieses gegen Albumin nicht besitzt. Dieser Umstand ist von Wichtigkeit für die Lehre der Verdauung, da man hieraus ersieht, dass die sehr verdünnte Salzsäure des Magensaftes, ohne Beihülfe des sogenannten Pepsins (?), im Stande ist, das Fibrin aufzulösen.

Setzt man $^1/_2$ Tausendtheil Salzsäure und $^1/_{10}$ feuchtes Fibrin zu 1 Theil Wasser, so wird das Fibrin sehr bald gallertartig. Auch Fleisch erleidet eine ähnliche Veränderung.

Diese Beobachtung ist hier von dem Hrn. E. J. W. v. Baumhauer bestätigt worden. Das Fibrin wird aufgelöst, aber lässt nach Bouchardat Etwas ungelöst zurück, welches er sehr mit Unrecht *Epidermose* nennt, während das Ungelöste von ihm *Albuminose* genannt worden ist. Andere verdünnte Säuren wirken eben so wie die Salzsäure, aber nicht so schnell. Weizenkleber erleidet nach Bouchardat dieselbe Veränderung wie das Fibrin; Epidermose fand er jedoch darin nicht. Eiweiss aus Eiern und aus Serum und Caseïn geben mit Salzsäure, nach Bouchardat, auch eine Auflösung von Albuminose.

Diese wichtigen Thatsachen verdienen näher untersucht zu werden, um so mehr, da Bouchardat angiebt, dass alle Auflösungen von Fibrin, Gluten, Albumin und Caseïn in schwacher

*) S. *Natuur-en Scheikundig Archief, Deel* 4. *Bulletin* 1838.

Salzsäure sich auf gleiche Weise gegen Reagentien verhalten und also alle dieselbe Substanz enthalten.

Bei der Wiederholung dieser Untersuchung war es von Wichtigkeit, durch eine Elementaranalyse das Wesen der sogenannten Epidermose auszumitteln, eines Körpers, der Fett enthalten muss und der, nach Bouchardat selbst, nur in sehr geringer Menge ungelöst zurückbleibt; ferner musste die sogenannte Albuminose durch Fällung mit kohlensaurem Ammoniak aus der Flüssigkeit gesondert und frei von Salzsäure dargestellt werden.

Man hatte allen Grund, zu vermuthen, dass die Epidermose Bi-oxy-proteïn sei. Diese Epidermose findet man nur in äusserst geringer Menge im Fibrin vor, während man Albuminose fast so viel erhält, als man Fibrin anwandte. Wäre es der Fall, dass Bi-oxy-proteïn im Fibrin — wenn auch nur in geringer Menge — sich befände, so könnte diess für die Erklärung vieler Erscheinungen des Lebens von Bedeutung werden.

Wie viel Fibrin hier auch verarbeitet worden ist, so ist es doch nicht gelungen, so viel Epidermose zu erhalten, dass damit eine Analyse hätte angestellt werden können. Aber die Eigenschaften dieser Substanz stimmen so sehr mit denen des Bi-oxy-proteïns überein, dass an der Identität beider nicht zu zweifeln ist. Von Epidermis ist dieselbe durchaus verschieden und der Name Epidermose müsste deswegen verworfen werden.

Die Albuminose des Fibrins, aus der salzsauren Auflösung mittelst kohlensauren Ammoniaks gefällt und mit Alkohol ausgezogen, hat dem Hrn. von Baumhauer bei der Analyse folgende Resultate geliefert:

Asche war nur in einer unwägbaren Menge vorhanden.

	I.	II.
C	= 53,64	53,65
H	= 6,88	6,73
N	= 15,85	
O	= 23,64.	

Diese Albuminose ist also wiederum ein Oxydationsproduct des Proteïns. Sie hat sich ohne Zweifel durch den Sauerstoff der Luft aus der mittelst der Salzsäure entstandenen und hernach aufgelösten Materie gebildet. Sie ist Bi-oxy-proteïn:

$$C_{40} H_{62} N_{10} O_{14}.$$

Nach diesen Erfahrungen halte ich es für wahrscheinlich, dass in den *Bulletin* 1839, *p.* 21 u. 22 angeführten und beschriebenen Substanzen ein Oxydationsproduct des Proteïns enthalten ist, entstanden aus der gefällten gallertartigen Proteïnverbindung durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft; dieses erfordert jedoch noch eine nähere Untersuchung.

Von der grössten Wichtigkeit sind die Stoffe, welche in dem Blutwasser vorkommen und darin aufgelöst bleiben, wenn das Fibrin, Hämatin und Albumin durch Gerinnung mittelst der Wärme aus dem Blute entfernt worden sind. Es findet über diesen Gegenstand gegenwärtig hier eine Untersuchung statt, durch welche jetzt schon ermittelt ist, dass durch Fällung des von Fibrin, Hämatin und Albumin befreiten Blutwassers, mit Metallsalzen, Tri-oxy-proteïn aus demselben niedergeschlagen wird.

Als Resultate der vorhergehenden Versuche und Analysen ergeben sich also folgende:

1) Die Pseudomembranen enthalten Leim, herrührend von der serösen Haut, worin sie entstanden sind. Die übrigen Bestandtheile sind Producte der Entzündung und müssen ähnliche Zusammensetzung haben wie die der Entzündungskruste.

2) Die Entzündungskruste ist eine Verbindung von Oxyden des Proteïns

$$C_{40}\,H_{62}\,N_{10}\,O_{14} \text{ und } C_{40}\,H_{62}\,N_{10}\,O_{15} + H_2O.$$

Wahrscheinlich ist in derselben kein eigentliches Fibrin enthalten.

3) Die Entzündungskruste bildet sich aus dem Fibrin, nicht aus dem Albumin des Blutes.

4) Fibrin nimmt sehr leicht, selbst bei der gewöhnlichen Temperatur, Sauerstoff aus der Luft auf und bildet damit die oben genannten beiden Oxyde des Proteïns. Deswegen giebt das Fibrin bei der Analyse durchgehends etwas weniger Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, da dasselbe nur bei Berührung mit der Luft dargestellt werden kann.

5) Die Epidermose von Bouchardat ist wahrscheinlich, die Albuminose desselben gewiss identisch mit dem ersten der beiden No. 2 genannten Körper.

6) Das Albumin bildet kein Bioxyd, sondern unmittelbar Trioxyd, wenn es sich oxydirt; das Albumin hat deswegen auch

stets einen höheren Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt als das Fibrin.

7) Durch Kochen des Fibrins mit Wasser erhält man nach und nach diese beiden Oxydationsproducte des Proteïns, bei der Berührung mit der Luft; aus dem Albumin nur allein das Trioxyd.

8) Was nach dem Kochen des Fibrins als unlöslich in Wasser und Alkohol zurückbleibt, ist Bioxyd; das Albumin bleibt hierbei, in sofern es nicht aufgelöst worden ist, unverändert.

9) Die in Alkohol auflöslichen Körper, welche beim Kochen des Fibrins und Albumins in Wasser gebildet werden, sind Zersetzungsproducte des Tri-oxy-proteïns; daher kommt auch das Ammoniak, welches man bei der Destillation von Albumin oder Fibrin und Wasser erhält.

10) Die genannten Oxydationsproducte des Proteïns sind immer im Blute enthalten; sie bilden sich in den Lungen aus Fibrin; das in den Lungen oxydirte Fibrin ist der hauptsächlichste, wenn nicht der einzige Träger des Sauerstoffes der Luft durch das arterielle Blutsystem hin, und also der Hauptstoff, aus dem sich die Secreta bilden.

11) Im Entzündungszustande ist eine weit grössere Menge Oxy-proteïn im Körper vorhanden, als gewöhnlich im normalen Zustande in demselben gefunden wird.

Schlussfolgerungen.

Aus den angeführten und festgestellten Thatsachen lassen sich bei näherer Betrachtung wichtige Schlüsse ziehen. Beim Kochen von Fibrin und Albumin bei Berührung mit der Luft wird von den Proteïnverbindungen stets Sauerstoff aufgenommen in dem Maasse, als das Kochen länger fortgesetzt wird; endlich geht alles Fibrin in Oxydationsstufen des Proteïns über, das Albumin aber nicht.

Aus dem Angeführten ersieht man, dass beim Kochen von Fleisch z. B. das Proteïn in zwei Oxydationsstufen des Proteïns sich verändert und so in der Nahrung nicht mehr als Proteïn dem Körper dargeboten wird; dass ferner bei dem Genusse von gekochtem und gebratenem Fleische (wovon das letztere in seinem innern Theile eine ähnliche Veränderung erlitten hat als das gekochte) ein Theil Proteïn in Bioxyd verändert wird, wodurch

es hart und schwer auflöslich wird, ein anderer Theil in Trioxyd, welches sich auflöst in Wasser, beide also nun nicht mehr als Proteïn, sondern als Oxyde desselben durch die Speiseröhre aufgenommen werden. Das Trioxyd, oder der beim Kochen auflöslich gewordene Theil, muss nun im Fleischextract enthalten und also die Bouillon dadurch von reinem Fischleim oder Hirschhorn verschieden sein, welche auch nahrhaft sind dadurch, dass die Elemente des Proteïns in ihnen vorhanden sind. Da nun Eiweiss durch's Kochen nicht dieselbe Veränderung erleidet als das Fibrin, da dasselbe nur Tri-oxy-proteïn liefert und kein Bioxyd, so findet ein wesentlicher Unterschied statt zwischen gekochtem oder gebratenem Fleisch und gekochtem und gebratenem Eiweiss, als Nahrung angewandt.

Bei der Entzündung sehen wir Bi- und Trioxyd des Proteïns in bedeutender Menge im Blute anwesend. Bouchardat bemerkte beim Fibrin eine Substanz, welche in verdünnter Salzsäure nicht auflöslich ist. Diese, von ihm Epidermose genannt, ist wahrscheinlich Bioxyd des Proteïns. Scheerer hat ferner gefunden *), dass, wenn Fibrin der Berührung mit Sauerstoffgas ausgesetzt, diess Gas in reichlicher Menge aufgenommen wird, und dass weniger Kohlensäure an seine Stelle tritt. Ferner hat er bemerkt, dass arterieller Faserstoff, Entzündungskruste, Faserstoff, welcher durch Schlagen aus dem Blute abgesondert ist, Faserstoff, der an der Luft eine Zeitlang gestanden hat, oder der einige Augenblicke gekocht hat, oder mit Alkohol (einer sehr viel Sauerstoff enthaltenden Flüssigkeit) in Berührung gewesen ist, in dem Gemenge von Denis nicht auflöslich ist, eine Eigenschaft, welche dem Bioxyd des Proteïns zukommt. Es findet also in allen diesen Fällen die Bildung eines Stoffes aus dem Proteïn statt, der mehr Sauerstoff enthält als das Proteïn. Da wir nun beim Kochen Oxyde des Proteïns erhalten und aus der Entzündungskruste dieselben in beträchtlicher Menge abgesondert haben, da die Epidermose von Bouchardat nichts Anderes ist als Bi-oxy-proteïn, so folgt hieraus zuerst die wichtige Thatsache, dass das Blut höher oxydirt werden kann; dass das Albumin, welches beim Kochen nur Trioxyd und kein Bioxyd giebt, an dieser Veränderung wahrscheinlich keinen Antheil nimmt, sondern allein

*) Annalen der Pharma[illegible], Bd. XL. S. 13.

das Fibrin, welches langsam Sauerstoff aus der Luft absorbirt und beim Kochen so leicht sich in Bi- und Tri-oxy-proteïn verwandelt. Ferner folgt, dass die Oxyde des Proteïns, welche bei der Entzündung immer in bedeutender Menge im Blute vorhanden sind, im gesunden Zustande ebenfalls im Blute vorkommen müssen, und dass beide Zustände, der normale und der der Entzündung, nur durch die verschiedene Menge des in dem Blute vorhandenen Bi- und Tri-oxy-proteïns sich unterscheiden. Zwischen diesen beiden äussersten können nun viele Zwischenzustände eintreten, welche sich unzweifelhaft als verschiedene Krankheiten zu erkennen geben.

Das Proteïn des Blutes, hauptsächlich das Fibrin, ist also ein Träger des Sauerstoffes. Aus den Pflanzen in Verbindung mit Schwefel und Phosphor dem thierischen Körper dargeboten, wird es in den ersten Wegen aufgelöst und in die linke Unterschlüsselbeinader beim Menschen geführt und muss in den Lungen, wo es mit der Luft in Berührung kommt, theilweise oxydirt werden; ein Theil nämlich wird in Bioxyd des Proteïns (Epidermose von Bouchardat), ein anderer in Trioxyd (Leim von Bouchardat) verändert. Das Hämatin ist also nicht allein der Träger des Sauerstoffes, sondern das Proteïn selbst. Das arterielle Blut enthält also, ausser Albumin und den Elementen des Fibrins (die Stoffe nämlich, welche beim Schlagen des Blutes sich fadenförmig vereinigen), ausserdem noch zwei Substanzen: Bioxyd und Trioxyd des Proteïns, welche nach allen Theilen des Körpers geführt werden. Der Sauerstoff fängt also bei seiner Aufnahme in den Lungen an, auf das Proteïn einzuwirken; die hier gebildeten beiden Oxydationsstufen des Proteïns geben nun in den Capillargefässen ihren Sauerstoff ab, um daselbst chemische Veränderungen hervorzubringen, und führen in das venöse Blut weniger oder kein Oxy-proteïn zurück, sondern, anstatt dessen, neue Producte aus dem Capillarsystem.

Bei dem Athmen findet also eine wirkliche Oxydation des Blutes, eigentlich wohl des Proteïns, statt, welche Oxydation bei Entzündungen bedeutend erhöht wird. Die alte, auf keine Untersuchung gegründete, selbst von unrichtigen Annahmen ausgehende Vorstellung von der Entzündung wird also, merkwürdig genug, vollkommen bestätigt; das Blut enthält wirklich im entzündeten Zustande eine grössere Menge Sauerstoff.

Daher kommt es, dass bei beschleunigtem Athmen, bei Fiebern z. B., nach starker und anhaltender Anstrengung u. s. w. so leicht Entzündung eintritt. Jede Fieberkrankheit muss nothwendig die Bildung einer grösseren Menge Oxy-proteïn in dem Körper zur Folge haben, und jede grössere Menge Oxy-proteïn einen Reiz ausüben, welcher wiederum Fieber erzeugen kann. Ferner ergiebt sich, dass reizende Speisen und Getränke, welche das Athmen in einer gegebenen Zeit beschleunigen, oder kalte Luft, durch welche durch die Lungen mehr Sauerstoff an das Blut tritt, oder das Einathmen von reinerem Sauerstoff, die Menge des Oxy-proteïns im Blute vergrössert und so den ersten Anstoss darbietet für eine Entzündung. Die Entzündungskruste zeigt sich, wenn das Oxy-proteïn im Blute überhand genommen, und theilweise Entzündung, wenn dasselbe sich an einer bestimmten Stelle angehäuft hat; hierdurch entstehen neue Producte, in den serösen Häuten z. B. Pseudomembrane, oder auch Verhärtungen, die aus denselben Bestandtheilen wie die Entzündungskruste, aus Oxy-proteïn bestehen müssen.

Unter den desoxydirenden Substanzen, welche in das Blut gelangen können, müssen sich also auch entzündungswehrende befinden. Bei der Entzündung ist nicht mehr Fibrin, sondern mehr Oxy-proteïn vorhanden. Um die Entzündung zu heben, muss man also die Menge des Proteïn-trioxyds zu vermindern, oder die fortdauernde Bildung desselben in den Lungen zu verhindern suchen.

Auf welche Weise die bekannten Entzündung heilenden Mittel eine dieser beiden Bestimmungen erreichen, ist nicht schwer zu erklären, nun, da wir einmal Kenntniss erhalten haben von dem Wesen der Entzündung. Später hierüber ein Mehreres.

Der Aderlass vermindert geradezu die Menge des Oxy-proteïns, wirkt also entzündungswidrig; Vergrösserung der Absonderung, z. B. der Speiseröhre, wirkt eben so; die Umwandlung der Stoffe im Körper, und also auch der Verbrauch einer grösseren Menge des Oxy-proteïns wird dadurch befördert. Es giebt, mit einem Worte, keine Erklärung von der Wirkung eines einzigen, die Entzündung aufhebenden Mittels, welches nicht vollkommen mit der Anwesenheit des Oxy-proteïns im Blute zusammenhinge.

Verweilen wir nun noch einen Augenblick bei der Anwesenheit des Oxy-proteïns im gesunden arteriellen Blute, so wird durch dieselbe die Aufnahme einer so grossen Menge Sauerstoff in den Lungen erklärt, welche Menge unmöglich allein von dem Hämatin kann absorbirt werden, da dieser Stoff hierzu in viel zu geringer Quantität vorhanden ist. Das Fibrin des Blutes bildet nämlich den hauptsächlichsten Träger des Sauerstoffes. Das viel Oxy-proteïn enthaltende arterielle Blut geht nun in die verschiedenen Organe über, und während das nicht oxydirte Proteïn durch eigentlich absondernde Organe vielleicht unverändert hindurch fliesst, um in das venöse Blut überzugehen, wird das Oxyproteïn in den absondernden Organen seines Sauerstoffes beraubt, um die in dem Körper vorhandenen Stoffe zu oxydiren und so die auszuathmende Kohlensäure zu bilden. Ob die Elemente des Proteïns, des Sauerstoffes beraubt, jetzt wieder als Proteïn (Fibrin oder Albumin) durch die Venen zurückfliessen, lässt sich durch Versuche nachweisen, durch verschiedene Analysen von venösem und arteriellem Blute.

Wird das einmal in den Lungen gebildete Oxy-proteïn bei seinem Durchgange durch den Körper nicht wiederum in Fibrin oder Albumin verwandelt, so kann das nicht oxydirte Proteïn des Körpers dazu dienen, die Muskelfaser, das oxydirte dagegen das Zellgewebe, Chondrin und die Bestandtheile des Harns zu erzeugen, während durch die Lunge und die Leber die Stoffe aus dem Körper geschafft werden, welche von den nicht Proteïn enthaltenden Nahrungsmitteln und von dem Oxy-proteïn, welches zur Secretion gedient hat, in dem Körper zurückgeblieben sind. Diess Alles verdient eine nähere Entwickelung; hier mag es genügen, dass das oxydirte Proteïn in zwei verschiedenen Formen im Organismus vorkommt, im gesunden Zustande in geringerer, in dem der Entzündung in grösserer Menge.

Es bleibt noch übrig, zu untersuchen, ob nicht auch in den Pflanzen eben so wie in den Thieren die Oxydationsproducte des Proteïns vorhanden sind. Dass indessen die Pflanzen kein Fibrin enthalten, ist nach früheren Versuchen mehr als wahrscheinlich.

XXXIX.

Ueber das Tri-oxy-proteïn.

Von

G. D. Schröder.

(*Scheikund. Onderzoekingen, I. Deel. S.* 259—268. 1842.)

Unter den vom Proteïn abgeleiteten Stoffen ist das Tri-oxy-proteïn einer der wichtigsten*). Die Kenntniss desselben ist um so wichtiger geworden, nachdem uns Dr. van Laer gezeigt hat, dass man aus den Haaren ein Bioxyd des Proteïns darstellen kann**). Es scheinen also mehrere Oxydationsstufen des Proteïns zu existiren. Die nähere Kenntniss derselben kann für die Lehre des thierischen Lebens von grosser Bedeutung sein. Das Proteïn, welches in dem Blute vorhanden ist, kann z. B. bei dem Athmen ein oder mehrere Atome Sauerstoff aufnehmen, eben wie unter dem Einflusse chemischer Agentien; das Oxy-proteïn, welches durch die Arterien hindurchströmt, kann als Proteïn durch die Venen zurückkehren, während Kohlensäure in dem Blute aufgelöst ist. Mit einem Worte, es ist wichtig, die Beschaffenheit des Oxy-proteïns kennen zu lernen und auf die mögliche Anwesenheit desselben in dem thierischen Organismus unsere Betrachtung zu wenden.

Ich habe zuerst eine genaue Untersuchung angestellt über das Atomgewicht des Tri-oxy-proteïns. Es ist dieses schon an und für sich wichtig genug, aber ganz besonders in Verbindung mit dem Atomgewichte des Proteïns selbst.

Da nun aus dem Proteïn unter dem Einflusse des Chlors eine Verbindung sich bildet $= C_{40} H_{62} N_{10} O_{12} + Cl_2 O_3$***), welcher durch Ammoniak Cl_2 entzogen werden, während die O_3 mit $C_{40} H_{62} N_{10} O_{12}$ verbunden bleiben, so mag die Zusammensetzung des Proteïns als bekannt und festgestellt angesehen werden†).

---

*) *Bulletin* 1839. *p.* 404.

**) *Scheikund. Onderzoek. van het Utrechtsche Laborator.* 1842. 2. *Stuk.*

***) *Bulletin* 1839. *p.* 397.

†) S. hierüber: *Scheikund. Onderzoek.* 1. *Stuk. S.* 61.

Das Tri-oxy-proteïn hat Prof. Mulder folgendermaassen zusammengesetzt gefunden*):

		Berechnet.
C_{40}	=	51,45
H_{64}	=	6,72
N_{10}	=	14,90
O_{16}	=	26,93

$= C_{40} H_{62} N_{10} O_{15} + H_2O.$

Ein Kupfersalz gab ihm bei der Analyse:

$2 (C_{40} H_{62} N_{10} O_{15}) + Cu\ O, H_2O.$

Diess Kupfersalz war dargestellt worden durch die Hinzufügung von essigsaurem Kupfer zu einer Auflösung des Hydrats des Tri-oxy-proteïns.

Zur näheren Untersuchung des Tri-oxy-proteïns, und um das Atomgewicht desselben festzustellen, wurde dieser Stoff nach der Methode, wie sie in dem *Bulletin* angegeben ist, bereitet und in verdünntem Ammoniak aufgelöst. Die Auflösung war braun gefärbt und sehr klar; sie wurde in einem Wasserbade bis zur Trockniss eingedampft, um das überschüssige Ammoniak auszutreiben. Die trockene Substanz wurde darauf wieder in destillirtem Wasser aufgelöst und diese Auflösung mit essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Die beiden bräunlichen flockigen Niederschläge wurden mit Wasser gut ausgewaschen, bei 120° C. getrocknet und analysirt.

	Silbersalz.	Bleisalz.	
C =	45,51	45,21	— 44,76
H =	6,01	5,69	— 5,70
N =	12,85	14,00	
O =	24,70	23,55	
AgO =	10,93 PbO =	11,55	
	100,00	100,00.	

Die Analysen wurden mit chlorsaurem Kali hinten in der Verbrennungsröhre ausgeführt.

Wenn wir die Zusammensetzung dieser beiden Salze als analog betrachten mit derjenigen des von Prof. Mulder analysirten Kupfersalzes und demgemäss eine Formel berechnen, so finden wir für dieselbe:

*) *Bulletin* 1839. *p.* 405.

	Silbersalz.	Bleisalz.	At.
C =	46,24	46,44	80
H =	5,94	5,97	126
N =	13,39	13,44	20
O =	23,45	23,56	31
MO =	10,98	10,59	1
	100,00	100,00.	

Wie sehr nun auch die Zusammensetzung des von mir analysirten Silber- und Bleisalzes mit der des oben angeführten Kupfersalzes übereinkommt, so folgt hieraus doch keineswegs, dass keine neutrale Salze, d. h. solche, in welchen die 2 Atome Wasser durch zwei Atome Metallbasis ersetzt sind, dargestellt werden können; die Ammoniaksalze bieten noch andere Beispiele dar von halbbasischen Salzen, oder solchen, woraus durch die Wärme die Hälfte der Basis ausgetrieben wird, z. B. bei dem nitro-benzoësauren Ammoniak u. a. Ein anderes Alkali indessen als Ammoniak lässt sich nicht anwenden zur Sättigung dieser organischen Substanz, da das Atomgewicht derselben so gross ist, und die kleinste Beimengung von fremden Körpern daher bedeutende Abweichungen bewirken würde.

Wegen der constanten Zusammensetzung der Tri-oxy-proteate kann man auch die Zusammensetzung des Tri-oxy-proteïns als beständig betrachten, nämlich:

$C_{40} H_{62} N_{10} O_{15} + H_2O$, und ist diese Formel wirklich die richtige, so kann für das Proteïn keine andere aufgestellt werden, als: $C_{40} H_{62} N_{10} O_{12}$.

Es war ferner von Interesse, zu untersuchen, ob man nicht eine noch grössere Anzahl Atome des Sauerstoffes an Proteïn binden könne. Ich habe diess auf die Art versucht, indem ich das Tri-oxy-proteïn auf's Neue der Einwirkung des Chlors aussetzte, um wo möglich wiederum eine chlorigsaure Verbindung vom Tri-oxy-proteïn zu bekommen, welche, durch Ammoniak zersetzt, auf's Neue 3 Atome Sauerstoff mit $C_{40} H_{62} N_{10} O_{15}$ verbinden sollte. Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Das Tri-oxy-proteïn wurde in überschüssigem Ammoniak aufgelöst und durch diese Auflösung Chlor geleitet. Im Anfange bildete sich eine grosse Menge Schaum an der Oberfläche, darauf wurde die Flüssigkeit beinahe vollkommen farblos und es bil-

dete sich ein reichliches flockiges Präcipitat. Diess wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, darauf an der Luft und zuletzt bei 120° C. getrocknet. Die Substanz hatte im Aeussern ganz das Aussehen des chlorigsauren Proteïns. Die Analyse gab bei der Substanz von 3 verschiedenen Bereitungen:

C	=	49,12	—	48,25
H	=	6,01	—	6,19
N	=	—	—	13,02
O	=	—	—	27,00
Cl	=	4,09	4,34	5,54.

Derselbe Versuch wurde mit Tri-oxy-proteïn, in Kali aufgelöst, wiederholt. Das Tri-oxy-proteïn nämlich wurde in Kalilösung aufgelöst und durch dieselbe Chlor geleitet, der Niederschlag gut ausgewaschen, bei 120° C. getrocknet und analysirt:

C	=	48,44	—	48,18
H	=	6,38	—	6,14
N	=	12,99		
O	=	26,72		
Cl	=	5,47.		

Die beiden neuen Producte, durch Einwirkung des Chlors auf in Ammoniak und in Kali aufgelöstes Tri-oxy-proteïn, sind also, wie sich aus diesen Analysen ergiebt, dieselben Substanzen. Eine wahrscheinliche Zusammensetzungsformel für dieselben liegt nicht ferne. Es ist nämlich in ihnen Tri-oxy-proteïn enthalten, verbunden mit chloriger Säure und zwar so, dass mit 3 Aeq. Tri-oxy-proteïn 2 Aeq. chloriger Säure verbunden sind.

Die gefundenen Mengen stimmen sehr nahe überein mit folgenden durch Rechnung erhaltenen:

C_{60}	=	47,50
H_{96}	=	6,20
N_{15}	=	13,75
O_{27}	=	27,96
Cl_2	=	4,59

oder $3\ (C_{40}\ H_{64}\ N_{10}\ O_{16}) + 2\ Cl_2\ O_3$.

In jedem Falle folgt hieraus, dass das Tri-oxy-proteïn, auf's Neue der Einwirkung des Chlors ausgesetzt, sich eben so wie das Proteïn mit chloriger Säure verbindet.

Es schien nun möglich zu sein, eine höhere Oxydationsstufe

des Proteïns sich dadurch zu verschaffen, dass man das erhaltene Product in Ammoniak auflöste, zur Trockenheit eindampfte und das gebildete Ammoniaksalz mit Alkohol auszöge. Als diess nun geschah, färbte sich die Masse wiederum bräunlich, es entwickelte sich Gas und es entstand eine Substanz, welche übereinkam mit dem Hydrat des Tri-oxy-proteïns; die Analyse dieses bei 120° C. getrockneten Körpers gab nämlich:

	Gef.	At.	Ber.
C =	51,54	40	51,45
H =	6,88	64	6,72
N =		10	14,90
O =		16	26,93.

Hieraus folgt also, dass man auf diese Art keine höhere Oxydationsstufe des Proteïns erhalten kann als die, in welcher 3 Atome Sauerstoff mit Proteïn verbunden sind, und ferner, dass die Zusammensetzung des Tri-oxy-proteïns von der Art ist, dass dasselbe der Einwirkung starker Agentien ausgesetzt werden kann, ohne eine Veränderung zu leiden.

Dieses Tri-oxy-proteïn verdient immer vollständiger untersucht zu werden; besonders ist es von Wichtigkeit, zu wissen, ob aus demselben unter dem Einflusse von desoxydirenden Substanzen wiederum Proteïn gebildet werden kann. Die Versuche, welche hierüber angestellt wurden, sollen in einer folgenden Nummer mitgetheilt werden.

XL.

Ueber die Zusammensetzung des Leims.

Von

L. C. van Goudoever.

(*Scheikund. Onderzoek. I. S.* 250—258. 1842.)

Ohne Zweifel machen die leimgebenden Substanzen, die nämlich, welche beim Kochen in Wasser in Leim umgewandelt werden und welche im thierischen Körper sehr verschiedene Namen tragen, einen Hauptbestandtheil des Körpers aus. Die Haut, das Zellengewebe, welches unter Haut belegen ist und die Muskelfasern unter sich verbindet, die organischen Stoffe der Bänder

und viele andere Theile des thierischen Körpers bestehen aus denselben Bestandtheilen, welche beim Kochen Leim geben.

Es ist also von grossem Werthe, das Verhalten und die richtige Zusammensetzung dieser Substanz zu kennen, und wie sehr auch die letztere schon vor einigen Jahren festgestellt zu sein schien, so ist es doch nun, da Scheerer auch über diesen Gegenstand neue Untersuchungen angestellt und Liebig eine andere Formel angenommen hat, nicht überflüssig, die früheren Untersuchungen durch andere zu vervollständigen. Eine sehr geringe Abweichung in den Resultaten der Analyse verändert doch den Schluss, welchen man hinsichtlich der Zusammensetzung dieses Körpers aus denselben ziehen kann.

Zu den von mir auf Veranlassung von Prof. Mulder ausgeführten Analysen habe ich Fischleim verwandt, welcher aus einer wässerigen Auflösung durch Alkohol niedergeschlagen worden war. Derselbe enthielt keine wägbare Menge Asche. Zuerst fragte es sich, ob derselbe bei 100° konnte getrocknet werden, was, wie es scheint, Scheerer gethan hat.

0,922 des erwähnten, an der Luft getrockneten Leims wurden während 7 Stunden bei 100° im Wasserbade getrocknet und wogen nun 0,787. Hierauf verlor der Leim im Wasserbade nichts mehr an Gewicht. Dagegen in einem trocknen Luftstrome bei 120° eine Stunde lang getrocknet, verlor er noch 0,013. Bei einem zweiten Versuche wurden 0,634, die schon einigermaassen trocken waren, bei 100° im Wasserbade getrocknet; nach dieser Zeit waren 0,597 zurückgeblieben, und nach fortgesetztem halbstündigem Trocknen war noch ein Gewichtsverlust von 0,004 eingetreten; später aber verlor die Masse im Wasserbade nichts mehr. Darauf eine Stunde lang im trocknen Luftstrome bei 120° getrocknet, hatte sie wiederum 0,011 verloren, eine Quantität, welche mit dem Ergebniss des letzten Versuches in Einklang ist. Sie verlor also bei 120° noch eine Menge, welche auf das Resultat der Analyse Einfluss haben und besonders den Wasserstoff unrichtig ausfallen lassen kann, da die Quantität Wasser, welche bei 100° zurückbleibt, auf 0,100 mehr als 0,0015 beträgt und also für 0,300 bis 0,400 Milligr., welche bei der Verbrennung angewandt wurden, 5 bis 6 Milligr. betragen und den Wasserstoff zu gross ausfallen lassen muss.

Die Verbrennung geh zu sein, eisferoxyd und chlorsaurem

Kali am hintern Ende der Verbrennungsröhre; das Kali war vorher mit Sauerstoff gesättigt, so dass kein Sauerstoff als Kohlensäure in Rechnung gebracht worden ist.

	I.	II.
C =	49,81	50,00
H =	6,73	6,72.

Hieraus ergiebt sich, dass, während Scheerer den Stickstoff im Leime ungefähr in gleicher Menge gefunden hat wie Mulder, weswegen ich auch die Bestimmung desselben hier nicht wiederholt habe, dass der Wasserstoffgehalt von ihm zu gross angegeben worden ist. Liebig leitet aus den Analysen von Scheerer folgende Formel ab:

		At.
C =	50,207	48
H =	7,001	82
N =	18,170	15
O =	24,622	18.

Dagegen stimmen die von mir gefundenen Resultate vollkommen mit denen überein, welche Mulder erhielt, und die von Mulder aufgestellte Formel wird durch meine Analysen durchaus bestätigt, nämlich:

C_{13}	=	50,37
H_{20}	=	6,33
N_4	=	17,95
O_5	=	25,36.

Der durch die Analyse gefundene etwas zu grosse Wasserstoffgehalt ist, wenigstens zum Theil, dem grossen hygroskopischen Vermögen des Leims zuzuschreiben.

Mit den Resultaten dieser Berechnung stimmen auch die durch die Analysen des chlorigsauren Leims von Prof. Mulder*) erhaltenen völlig überein, nämlich die Analyse der Verbindung

$$4\,(C_{12}\,H_{20}\,N_4\,O_5) + Cl_2\,O_3.$$

Es ist bekannt, dass die Verbindung von 1 Aeq. Leim mit 1 Aeq. chloriger Säure kein Trocknen aushält, während die eben erwähnte Verbindung beständiger ist.

Hiernach und nach der frühern Untersuchung der Verbindung der Gerbsäure mit Leim scheint die Formel des Leims fest-

*) *Bulletin* 1839. *p.* 154.

zustehen, dagegen die von Liebig aufgestellte nicht vertheidigt werden zu können.

Die Formel ist noch mehr befestigt worden durch die Untersuchung von anhaltend gekochtem Leime, welcher also durch das Kochen das Vermögen zu gelatiniren verloren hatte.

Gallerte von Fischleim, nach Abscheidung des unlöslichen Theiles, wurde in Wasser 55 Stunden lang gekocht, die Hälfte der Flüssigkeit verdampft und durch die andere Hälfte Chlor geleitet. Das Abgedampfte gelatinirte nicht und konnte nach dem Trocknen sehr leicht zu einem weissen Pulver gerieben werden. Mit Alkohol und Aether, die nicht ganz wasserfrei waren, ballte es zusammen; in Wasser war es sehr leicht auflöslich.

0,289, bei 120° in einem trocknen Luftstrome getrocknet, hinterliessen 0,004 Asche.

	I.	II.	At.	Ber.
C =	49,50	49,56	52	49,67
H =	6,56	6,54	82	6,39
N =	17,36	17,36	16	17,69
O =	26,58	26,54	21	26,25.

Diese Verbindung ist höchst merkwürdig. Sie entspricht der oben erwähnten chlorigsauren Verbindung und bestätigt also auch die Zusammensetzung derselben und des Leims; sie ist nämlich:

$$= 4\,(C_{13}\,H_{20}\,N_4\,O_5) + Aq.$$

Bei dem lange fortgesetzten Kochen nimmt der Leim Hydratwasser auf. Bei 55 Stunden langem Kochen nehmen 4 Aeq. Leim nur 1 Aeq. Wasser auf. Es ist nicht wahrscheinlich, dass mehrere Atome Wasser sich mit demselben verbinden würden, ohne dass der Leim zugleich zersetzt würde.

Aus der chlorigsauren Verbindung des gelatinirenden Leimes, in Ammoniak aufgelöst und mit Alkohol ausgezogen (I), und aus der mit Chlor behandelten Auflösung des gelatinirenden Leimes, nach dem Sättigen mit Ammoniak und Ausziehen mit Alkohol (II), hat Prof. Mulder früher*) einen Körper erhalten, der durchaus mit dem von mir untersuchten übereinstimmt; der erstere gelatinirte schlecht, der andere gar nicht.

	I.	II.
C =	49,72	49,44
H =	6,33	6,51.

*) *Bulletin* 1839. *p.* 156.

Diese beiden waren also gleichfalls

$$4\,(C_{13}\,H_{20}\,N_4\,O_5) + Aq,$$

und dieses nicht unter dem Einflusse des Kochens, sondern von Chlor geworden.

Es war ferner von Wichtigkeit, die Zusammensetzung der Substanzen zu untersuchen, welche durch Einwirkung des Chlors auf lange gekochten Leim gebildet werden.

Leitet man Chlor durch die Leimauflösung, welche 55 Stunden lang gekocht hat, so bilden sich sogleich zwei verschiedene Chlorverbindungen: eine schaumartige an der Oberfläche und eine andere gallertartige, welche sich auf dem Boden des Gefässes ansammelt, gerade so, wie man diess bei dem gelatinirenden Leime bemerkt. Sie wurden durch Trocknen beide von einer ansehnlichen Menge chloriger Säure befreit, und sie können nur mit grosser Vorsicht einer stets steigenden Temperatur ausgesetzt werden, da sie sehr leicht sich braun färben. In einer spätern Abhandlung werde ich ihre Zusammensetzung nachweisen.

Es bleibt nun noch die Frage zu beantworten, wie gross das Atomgewicht des Leims ist, ein- oder viermal

$$C_{13}\,H_{20}\,N_4\,O_5.$$

Prof. Mulder hat durch frühere Versuche eine Verbindung von Gerbsäure mit Leim entdeckt, aus 1 Aeq. von jedem Körper zusammengesetzt, und eine andere, bestehend aus 3 Aeq. Leim und 2 Aeq. Gerbsäure, während Schiebel noch eine andere von 2 Aeq. Leim mit 1 Aeq. Gerbsäure dargestellt hat. Fügen wir noch hinzu, dass Prof. Mulder die nicht trocknen chlorigsauren Verbindungen, die, welche als ein Schaum auf der Oberfläche schwimmt, und die, welche wie eine Gallerte zu Boden sinkt, wenn man Chlor durch die Leimauflösung leitet, zusammengesetzt gefunden hat aus 1 Aeq. Leim und 1 Aeq. chloriger Säure, und aus 3 Aeq. Leim und 2 Aeq. chloriger Säure, so sehen wir, dass durch das Trocknen dieser chlorigsauren Verbindungen unter dem Einfluss der Wärme und der chlorigen Säure, welche zum Theil entweicht, der Leim in den nicht gelatinirenden Zustand übergeht und dadurch dieselbe Veränderung erleidet wie durch lange anhaltendes Kochen. Sein Atomgewicht, welches in dem gelatinirenden Zustande $C_{13}\,H_{20}\,N_4\,O_5$ ist, wird hierbei vervierfacht:

$$4\,(C_{13}\,H_{20}\,N_4\,O_5) \text{ oder } C_{52}\,H_{80}\,N_{16}\,O_{20}.$$

In dieser Verbindung kann $Cl_2 O_3$ durch Aq vertreten werden und umgekehrt:

$$4 (C_{13} H_{20} N_4 O_5) + Cl_2 O_3,$$

$$4 (C_{13} H_{20} N_4 O_5) + Aq.$$

Die Formel des gelatinirenden Leims ist also ohne allen Zweifel $C_{13} H_{20} N_4 O_5$, und die des nicht gelatinirenden

$$C_{52} H_{80} N_{16} O_{20}.$$

Die Frage, welche Formel der Leim in dem Zellgewebe, der Haut u. s. w. hat, wird entschieden durch die Analysen von Scheerer, woraus sich ergiebt, dass er in denselben dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt wie im gallertartigen Zustande.

XLI.

Verhalten des Leims beim anhaltenden Kochen desselben.

Von

Mulder.

(*Scheikund. Onderzoek. I. Deel. S.* 522. 1843.)

Die Untersuchung des Herrn van Goudoever über die Zusammensetzung des anhaltend gekochten Gallertstoffes (*Scheik. Onderz. S.* 255) ist theilweise von ihm fortgesetzt worden. Zuerst war es wichtig, zu untersuchen, welche Veränderung der Leim erleidet durch länger als 55 Stunden lang fortgesetztes Kochen, und sodann die Einwirkung des Chlors auf diesen Stoff zu erforschen, um daraus zu ersehen, ob auch das Atomgewicht des anhaltend gekochten Leims sich verschieden zeige von dem des nicht lange gekochten.

Aus den früheren Versuchen hatte sich ergeben, dass Gallerte, 55 Stunden gekocht, sich veränderte in

$$4 (C_{13} H_{20} N_4 O_5) + Aq,$$

eine Verbindung, welche analog ist der mit der chlorigen Säure, die erhalten wird, wenn man durch gewöhnliche Gallerte Chlor leitet:

$$4 (C_{13} H_{20} N_4 O_5) + Cl_2 O_3,$$

woraus dann wieder durch Behandlung mit Ammoniak

$$4\,(C_{13}\,H_{20}\,N_4\,O_5) + Aq$$

gebildet wird.

Die Analysen, welche Herr van Goudoever ausgeführt hat, sind durch G. bezeichnet.

Fischleim wurde 100 Stunden gekocht, filtrirt, abgedampft, mit Alkohol der Rückstand ausgezogen und bei 120° in einem trocknen Luftstrome getrocknet. 0,200 gaben 0,001 Asche; und 0,434:

C 49,65; H 6,74,

also dieselben Resultate, wie sie der 55 Stunden lang gekochte Leim gegeben hatte.

Der 55 Stunden lang gekochte Fischleim, von dem am angeführten Orte die Rede ist, wurde in Wasser aufgelöst und einem Strome von Chlorgas ausgesetzt, das Präcipitat gesammelt, ausgewaschen, bei 110° im trocknen Luftstrome getrocknet und analysirt (I); Fischleim, 100 Stunden lang gekocht und auf dieselbe Weise mit Chlor behandelt und der Analyse unterworfen (II und III von verschiedenen Bereitungen), gaben:

		I. G.	II.	III. G.	At.	Ber.
C	=	43,32	43,79	43,71	65	43,78
H	=	5,79	5,61	5,56	100	5,51
N	=				20	15,59
O	=				25	22,03
Cl_2O_3	=	13,31	13,15		2	13,09.

Die angenommene Formel, welche die gefundene Zusammensetzung vollkommen ausdrückt, ist:

$$5\,(C_{13}\,H_{20}\,N_4\,O_5) + 2\,Cl_2\,O_3.$$

Durch langes Kochen wird also der Leimstoff hinsichtlich der Einwirkung des Chlors auf denselben verändert und sein Aequivalent dadurch erniedrigt. Während nämlich bei der gewöhnlichen Gallerte 1 Aeq. chlorige Säure sich mit 4 Aeq. Leim verbindet, so treffen wir hier auf eine Verbindung von 2 Aeq. chloriger Säure mit 5 Aeq. Leim.

Wir haben also bisher folgende Verbindungen des Leims mit $Cl_2\,O_3$ kennen gelernt:

$$1\,Cl_2\,O_3 + 1\,\text{Gel.}^*)$$
$$2\,Cl_2\,O_3 + 3\,\text{Gel.}^{**})$$

*) *Bulletin* 1839. *p.* 158.
**) *Ibid.*

$1\ Cl_2\ O_3 + 4$ Gel.*)
$2\ Cl_2\ O_3 + 5$ Gel.

Es liegen mithin noch verschiedene Verbindungen dazwischen, welche noch aufgefunden werden müssen.

Ich lege auf alle diese Untersuchungen deswegen grossen Werth, weil sie stets mehr und mehr die für den Leim angenommene Formel $C_{13}\ H_{20}\ N_4\ O_5$ bestätigen. Es giebt keinen Versuch, welcher nicht auf diese Formel zurückführt.

XLII.

Berichtigung.

(Aus einem Briefe des Herrn Prof. v. Kobell.)

Ich muss in Betreff des von mir vor einiger Zeit beschriebenen Zinksulfats eine Berichtigung geben. Prof. Berzelius, welchem ich den Aufsatz zusandte, hatte die Güte, mir die Vermuthung zu äussern, dass das Salz vielleicht ein Doppelsalz mit Natrum sei und eine nochmalige Untersuchung verdiene. Ich hatte selbst gleich anfangs an dieses Doppelsalz gedacht, ich konnte aber kein Natrum finden und nahm daher nach Bestimmung der Schwefelsäure und des Zinkoxyds den Verlust für Wasser, um so mehr, als ein Glühversuch genau den Verlust des angegebenen Wassers nebst der Hälfte Schwefelsäure gab, so dass neutrales schwefelsaures Zinkoxyd zurückblieb. Ich habe indessen auch nach Ammoniak gesucht, welches in der Flüssigkeit, worin sich die Krystalle absetzten, gar nicht zu vermuthen war, und es zeigt sich, dass diese Krystalle mit dem von Mitscherlich und Tassaert analysirten schwefelsauren Zinkoxyd-Ammoniak übereinkommen. Das Ammoniak ist ohne Zweifel in dem Reagentienkasten, worin die Flüssigkeit lange unbeachtet stand, absorbirt, vielleicht auch durch die fortdauernde Berührung mit den thierischen Membranen gebildet worden, denn es hatte die Flüssigkeit früher zu galvanographischen Versuchen gedient und war durch die allmählig erfolgende Beimischung von zu viel Zinkvitriol unbrauchbar geworden. Die von mir gegebene Bestimmung der Schwefelsäure und des Zinkoxyds stimmt ganz mit der von Mitscherlich und Tassaert gegebenen überein, der Wassergehalt ist aber begreiflich um den Ammoniakgehalt zu gross angegeben.

*) *Bulletin* 1839. *p.* 155.

XLIII.

Ueber Sumpf- und Grubengas, Bildung der Stein- und Braunkohlen, über Kohlensäure-Exhalationen und Bildung der Sauerquellen.

Von

Gustav Bischof.

In einem früheren Aufsatze *) habe ich gegen die Ansicht mehrerer Aerzte, welche die in der Nähe stehender Gewässer so häufig herrschenden Wechselfieber der Sumpfluft, also dem Grubengase der Steinkohlen-Bergwerke zuschreiben, Einwendungen gemacht. Ich habe den Umstand hervorgehoben, dass, wenn das Kohlenwasserstoffgas diese Wirkungen hervorbrächte, dieselben bei den Bergleuten, welche oft und anhaltend dieses Gas in einem sehr concentrirten Zustande einathmen, in einem weit höheren Grade sich äussern müssten, als bei den Anwohnern von Sümpfen. In der That, erwägt man, dass die Bergleute in schlagenden Wettern nicht selten $\frac{1}{11}$ und noch mehr Kohlenwasserstoffgas einathmen, ohne von Wechselfiebern befallen zu werden, während die Anwohner von Sümpfen gewiss noch nicht $\frac{1}{1000}$ davon aufnehmen, so kann man auch nicht einen Augenblick jener Ansicht der Aerzte mehr huldigen.

Ich selbst habe, während meiner vielfältigen Versuche in Kohlengruben mit Sicherheitslampen, mich oft und anhaltend in schlagenden Wettern aufgehalten, mehrmals brennbares Grubengas aus Bläsern absichtlich eingeathmet, aber nie auch nur eine Anwandlung von Wechselfieber oder irgend ein Uebelbefinden verspürt. In einer schwebenden Strecke einer Steinkohlengrube bei *Wellesweiler*, in der Nähe von *Saarbrücken*, habe ich mich in einer so sehr mit schlagenden Wettern erfüllten Luft aufgehalten, dass meine Sicherheitslampe nicht mehr brannte und ich mit Beschwerlichkeit athmete, ohne dass ich eine andere nachtheilige Wirkung, als einen geringen Druck in der Stirne, der

*) Organ für die gesammte Heilkunde. Herausgegeben von der Niederrheinischen Gesellschaft f. Natur- u. Heilkunde. Bonn 1841. B. I. H. 2. S. 290.

jedoch, nachdem ich diesen Ort wieder verlassen hatte, sogleich wieder verschwand, verspürte. Ungewohnt, dieses irrespirable Gas einzuathmen, hätte ich gewiss bei weitem mehr wie die Bergleute davon afficirt werden müssen, wenn es Wechselfieber hervorzurufen im Stande wäre. Gleichwohl bin ich nicht unempfänglich gegen Einflüsse, welche diese Krankheit veranlassen. Vor mehreren Jahren, als ich in der Nähe eines stagnirenden Wassers wohnte, hatte ich während eines ganzen Winters mit Wechselfiebern zu kämpfen.

Ist es eine durch unzählige Erfahrungen constatirte Thatsache, dass Exhalationen aus stehenden Gewässern Wechselfieber verursachen, so muss die Ursache in etwas Anderem als in der geringen Menge Kohlenwasserstoffgas gesucht werden, welche sich daraus entwickelt, sich aber sogleich in die Atmosphäre so sehr zerstreut, dass seine Menge verschwindet.

Der Umstand, dass das Kohlenwasserstoffgas aus stehenden Gewässern einen unangenehmen Geruch hat, wie solcher auch in allen chemischen Werken als eine Eigenschaft dieses Gases angeführt wird, wie ich ihn gleichfalls, wenn ich in meinen Vorlesungen, selbst durch Kalkwasser gewaschenes Sumpfgas darstellte, und in einem auffallenden Grade im vorigen Frühjahre, wo der meine Wohnung umgebende Schlossweiher gereinigt wurde, wahrnahm, führt uns auf die wahre Ursache jener nachtheiligen Wirkungen. Das Kohlenwasserstoffgas in den Steinkohlengruben ist dagegen, wie ich in den Kohlenbergwerken von *Saarbrücken*, *Wellesweiler* und in *Lippe-Schaumburg* wiederholt gefunden habe, *vollkommen geruchlos*. Eben so haben Erdmenger und Krug v. Nidda in einem mir zugekommenen Berichte das brennbare Grubengas in den schlesischen Kohlengruben vollkommen geruchlos gefunden. Nicht das Kohlenwasserstoffgas kann es daher sein, welches nachtheilige Wirkungen auf die Gesundheit äussert, sofern es nicht in dem Grade sich anhäuft, dass es als irrespirables Gas wirkt, sondern eine flüchtige Substanz, welche dieses Gas aus Sümpfen begleitet, welche die Schwefelsäure bräunt, wenn sie in die Nähe von stehenden Gewässern in leicht bedeckten Gefässen gestellt wird, welche mit dem Thau niederfällt und dieses Thauwasser zur Fäulniss disponirt; eine solche flüchtige Substanz ist es, der jene nachtheiligen Wirkungen zugeschrieben werden müssen.

Ohne Zweifel ist es ein Glück für den Steinkohlen-Bergbau, dass das in diesen Gruben sich entwickelnde Kohlenwasserstoffgas geruchlos ist, d. h. dass sich mit ihm keine der Gesundheit so nachtheilige Substanz entwickelt, wie mit dem, das aus Sümpfen kommt. Welche schlimmen Wirkungen würde eine solche Substanz in den Gruben hervorbringen, wo sie sich nicht, wie über den Sümpfen, in die Atmosphäre verbreiten kann und daselbst, obgleich ungemein verdünnt, dennoch so äusserst nachtheilig wirkt! — Vielleicht würden unter diesen Umständen Steinkohlen-Gruben gar nicht betrieben werden können.

Fragt man nach der wahrscheinlichen Ursache, warum das Kohlenwasserstoffgas der Steinkohlen-Gruben keine solche flüchtige Substanz enthält, so kann man sie in zwei Umständen suchen. Dieses Gas kommt in den Spalten, in welchen es strömt, in vielfache Berührung mit Wasser. In einem alten, verlassenen Stollen bei *Wellesweiler* sah ich es aus dem Wasser, welches mehrere Zoll hoch die Sohle bedeckte, sich entwickeln. In einem Schachte in den Gruben von *Schaumburg-Lippe* entwickelt sich das Gas aus einem Bohrloche eines artesischen Brunnens *). Unter

*) Diese Gasentwickelung bietet mehrfaches Interesse dar. Um eine grössere Menge Aufschlagewasser zu gewinnen, wurde 80 Fuss tief unter dem Steinkohlen-Flötze, welches abgebaut wird, gebohrt, und man war so glücklich, eine sehr wasserreiche, aufsteigende Quelle zu erbohren, mit welcher sich eine so bedeutende Menge brennbares Gas entwickelte, wie die an Kohlensäure reichsten Sauerquellen von letzterem Gase von sich geben. Da man in der Nähe jenes artesischen Brunnens bis zu einer Tiefe von 242 Fuss gebohrt hat, ohne ein zweites Kohlenflötz zu finden, so kommt das brennbare Gas wahrscheinlich aus dem Schieferthon, welcher sehr reich an organischen Ueberresten ist. In ganz kurzer Zeit habe ich 100 Bouteillen mit diesem Gase gefüllt, welche zur chemischen Untersuchung hierher transportirt wurden. Es entwickelt sich aus einer auf das Bohrloch aufgesetzten Pumpenröhre und das Wasser fliesst 14 Zoll unterhalb der oberen Mündung derselben seitwärts ab. Bringt man eine brennende Lampe über diese Mündung, so entzündet sich das Gas und brennt mit einer bläulichen Flamme, welche an ihren Spitzen schwach gelblich gefärbt ist. Bedeckt man aber die Mündung mit einem hölzernen Klotze, so brennt das durch die Zwischenräume entweichende Gas mit einer eben so gelben Flamme wie ölerzeugendes Gas; nur der untere Theil der Flamme erscheint schwach blau gefärbt. Mit derselben Flamme verbrennt das Gas, wenn die Seitenröhre verstopft wird und das Wasser gezwungen ist, aus der Mündung der Pumpenröhre abzufliessen. Als ich, um das Gas aufzufangen, in die Pumpenröhre einen Trichter befestigte, der rund umher lutirt wurde, wodurch das Gas durch dessen enge Oeffnung entweichen musste, brannte es mit einer 2 Fuss hohen Flamme, die nur 1—2 Zoll hoch blau, ausserdem ganz hellgelb gefärbt war. Wurde der Seitenabfluss völlig verstopft, so dass Wasser und Gas durch die enge Oeffnung des Trichters treten mussten, so bildete

diesen Umständen wird das Gas so vollkommen gewaschen, dass wahrscheinlich alle beigemengten flüchtigen Substanzen absorbirt werden. Indess möchte ich diesem Umstande doch nicht allein die Abwesenheit einer flüchtigen Substanz zuschreiben, denn ich habe an vielen Stellen in den Steinkohlen-Gruben die Entwickelung des Gases aus den Seitenwänden und aus der Firste der Stollen wahrgenommen, mit dem eigenthümlichen Geräusche, welches der Bergmann *Krebsen* nennt, weil demjenigen ähnlich, das in einem Korbe herumkriechende Krebse verursachen. Zwar waren auch diese Stellen der anstossenden Steinkohlen feucht (denn das Krebsen ist die Folge der zerspringenden Wasserblasen, welche das entwickelnde Gas bildet, weshalb es auch nicht an trocknen Wänden gehört wird), allein hier ist ohne Zweifel der Ort der Entstehung des Gases nicht fern; eine vielfache Berührung mit Wasser ist daher nicht denkbar.

Unstreitig ist es die Steinkohle selbst, aus der sich das Gas entwickelt; denn die allmählige Umwandlung der Holzfaser in Kohle erfolgt dadurch, dass der Wasserstoff und Sauerstoff grösstentheils aus der Mischung treten, indem sie mit Kohlenstoff als Kohlenwasserstoffgas und Kohlensäuregas entweichen. Mit gutem Grunde ist zu vermuthen, dass in den ersten Stadien dieses Processes ausser diesen beiden gasförmigen Verbindungen noch andere Producte der Fäulniss sich entwickelten, dass hingegen in den letzten, wo der Sauerstoff und Wasserstoff schon grösstentheils abgeschieden waren, die Bedingungen zur Bildung dieser Producte fehlten. Mehrere Umstände sprechen dafür. Bekannt-

---

sich eine mehr als 2 Fuss hohe Wasser- und Gasfontaine. Das Wasser bildete den Kern dieser Fontaine und das Gas den Mantel. Zündete man diesen Mantel an, so bot die den Wassercylinder umgebende Flamme ein schönes Schauspiel dar. Auch diese Flamme war gelb und nur an ihrem unteren Theile schwach blau. Verschloss man hingegen die Mündung der Pumpenröhre, so dass das Gas seitwärts durch eine ungefähr 2 Linien weite Glasröhre austreten musste, so brannte das Gas mit einer rein blauen Flamme. Ich führe diese Umstände an, weil man daraus ersieht, dass die Farbe der Flamme eines brennbaren Grubengases je nach der Art seines Ausströmens und je nach seiner Berührung mit mehr oder weniger atmosphärischer Luft sehr variiren könne, so dass es schwierig ist, aus dieser Farbe auf die chemische Natur des Gases zu schliessen. Das Weitere über diese und andere Entwickelungen brennbarer Grubengase findet sich in meiner, von der königl. Academie der Wissenschaften zu Brüssel gekrönten Preisschrift *Sur l'aerage des mines* in dem von derselben publicirten Werke: *Des moyens de soustraire l'exploitation des mines de houille aux changes d'explosion. Bruxelles* 1840. *p.* 205—385.

lich verbreiten faulende organische Substanzen in der ersten Periode der Fäulniss die übelsten Gerüche, welche in der letzten, wo die Zersetzung schon nahe den Humus erreicht hat, verschwinden. Daher hauchen die abgestorbenen Pflanzen und Thiere, die in Sümpfen in der ersten Periode der Fäulniss sich befinden, ein widerlich riechendes Sumpfgas aus, während die Steinkohlen, welche in die letzte Periode der Zersetzung übergegangen sind, ein geruchloses Grubengas entwickeln. Producte der Zersetzung organischer Substanzen finden wir nicht selten in Braunkohlen-Lagern, wie Schererit, Ozokerit, Hatschetin, Honigstein, Retinit etc. Einige von diesen trifft man auch im bituminösen Holze und in Sümpfen an. Johnston fand auch in einer Kohlengrube bei *Newcastle*, in Höhlungen der Steinkohle und zuweilen in festem Sandsteine, ein fossiles Wachs, ähnlich dem Ozokerit. Wahrscheinlich stammen diese Producte, welche meist Kohlenwasserstoff-Verbindungen sind, aus einer früheren Periode der Zersetzung der Holzfaser ab, wo sie sich mit den gasförmigen Zersetzungsproducten entwickelt hatten. Aus meiner chemischen Analyse dreier brennbarer Grubengase hat sich ergeben, dass dieselben keineswegs blos aus Kohlenwasserstoffgas bestehen, sondern auch etwas ölerzeugendes Gas enthalten. In dem Gase eines Bläsers aus dem *Gerhards*-Stollen bei *Louisenthal*, in der Nähe von *Saarbrücken*, fand ich 1,98, in dem eines Bläsers aus einem verlassenen Stollen bei *Wellesweiler* 6,32 und in dem, welches sich aus dem vorhin erwähnten artesischen Brunnen im *Schaumburgischen* bei *Liekwege* entwickelt, 16,11 Proc. ölbildendes Gas.

Es ist nicht ohne einige Bedeutung, dass sich aus den Steinkohlen der ältesten Bildung die geringste, und aus denen einer viel neueren Bildung die grösste Menge ölbildendes Gas entwickelt; denn die Kohlen bei *Saarbrücken* und *Wellesweiler* gehören zur ältesten Formation, das Kohlenflötz im *Schaumburgischen* liegt aber in der Weald-Formation, welche eine der neuesten unter den secundären Bildungen ist. Sollte nicht der Grund darin zu suchen sein, dass jene in dem letzten Stadium der Zersetzung, in welchem fast nur noch Kohlenwasserstoff- und Kohlensäuregas sich entwickeln, die letzteren in einem früheren begriffen sind, worin noch grössere Quantitäten ölbildendes Gas erzeugt werden? — Wenn, wie es wahrscheinlich ist, das Gas

aus dem artesischen Brunnen nicht von einem Kohlenflötze, sondern aus den bituminösen organischen Ueberresten des Schieferthons abstammt, so spricht diess gleichfalls zu Gunsten der Ansicht, dass die Entwickelung des ölbildenden Gases einer früheren Zersetzungsperiode angehöre *). Mehrere feste Kohlenwasserstoff-Verbindungen sind bekanntlich mit dem ölbildenden Gase isomer; bildete sich daher dieses vorzugsweise in einer früheren Periode der Zersetzung, so ist es denkbar, dass auch jene derselben Periode angehören. Mit diesen Kohlenwasserstoff-Verbindungen konnten sich auch schädliche Miasmen in der ersten Fäulnissperiode erzeugen. Da ich in den drei analysirten brennbaren Grubengasen Stickgas fand, welches in dem aus *Gerhards*-Stollen bis auf 14,94 Proc. steigt, und dieses Gas ohne allen Zweifel mit dem brennbaren und kohlensauren Gase gleichen Ursprung aus den Steinkohlen hat, so fehlte es nicht an dem Elemente zur Bildung von Miasmen von thierischer Mischung, von welcher Art die bisher untersuchten sind.

Sehr merkwürdig ist es, dass die Entwickelung brennbarer Gase vorzugsweise der Steinkohlen-Formation und denjenigen secundären Formationen eigen ist, welche reich an organischen Ueberresten sind, dass dagegen aus den Braunkohlen sehr selten brennbare Gase entwickelt werden **).

---

*) Ich bin weit entfernt, auf diese Ansicht ein grosses Gewicht zu legen; erst wenn durch fernere Analysen brennbarer Grubengase aus jüngeren Steinkohlen ein grösserer Gehalt von ölerzeugendem Gase sich ergeben sollte, würde sich eine allgemeine Folgerung ziehen lassen. Diess ist aber auffallend, dass in den Steinkohlen-Gruben von *Lippe-Schaumburg* das brennbare Gas in ganz ungewöhnlichen Quantitäten sich entwickelt und gleichwohl die grösste Mächtigkeit des bebauten Flötzes nur 21 Zoll beträgt, daher das Gas ohne Zweifel grösstentheils von organischen Ueberresten in dem Schieferthone herrührt. Welche Quantitäten brennbares Gas müssten sich in den *Saarbrücker* Kohlengruben entwickeln, wenn die Entwickelung der Mächtigkeit der Flötze proportional wäre! Die Mächtigkeit dieser letzteren beträgt 338 Fuss in 164 verschiedenen Flötzen, davon 87 über und die übrigen unter 1 Fuss mächtig sind. Gleichwohl sind schlagende Wetter daselbst bei weitem nicht so frequent und wirken nicht so heftig wie in den Kohlengruben von *Lippe-Schaumburg*. Die heftigeren Wirkungen rühren übrigens von der grösseren Menge ölerzeugenden Gases her.

**) Nach eingezogenen Erkundigungen von Herrn Bergmann, königl. Berggeschwornen zu *Brühl*, in dessen Revier die Braunkohlen-Werke des linken Rheinufers liegen und dem während seiner 27jährigen Dienstzeit amtlich Alles bekannt werden musste, was sich in ihnen zugetragen hat, sind schlagende Wetter in den Braunkohlen-Werken der Rheingegend niemals vorgekommen. Dagegen war er früherhin (1809) auf dem Alaun- und Braun-

In meiner Preisschrift *) habe ich im Einzelnen nachgewiesen, dass die Beschaffenheit der Steinkohlen in keiner Beziehung mit der Bildung der brennbaren Gase zu stehen, aber die Gegen-

---

kohlen-Werke am *Steinberge* bei *Hannöverisch Münden* selbst in Gefahr, von ihnen beschädigt zu werden. Als er nämlich in Begleitung eines Untersteigers und Grubenburschen eine alte Strecke betrat, durch welche seit einem Jahre nicht mehr gefördert und welche seitdem auch nicht mehr befahren wurde, warf ein gewaltiger puffender Knall den Untersteiger, welcher etwa 10 Schritte vorfuhr und etwa 20 Schritte weit vorgedrungen war, zu Boden. Er selbst wurde blos betäubt und der hinter ihm fahrende Grubenbursche gar nicht beschädigt, dessen Licht nicht einmal ausgelöscht. Der Steiger, den er bis zum Ausgange der Strecke zog, lebte zwar noch, war aber ganz besinnungslos. Zu Tage gebracht, zeigte sich sein Leib stark aufgetrieben. Er wurde zwar wieder hergestellt, starb jedoch nach zwei oder drei Monaten, nach wenigen Tagen Krankenlager. Hr. Bergmann erholte sich nach genommenem Brechmittel in einigen Tagen. Die Strecke, in welcher sich dieses zutrug, gerieth in Brand und die ganze Abtheilung dieses Betriebs musste verdämmt werden. Während seiner 7jährigen Amtsführung am *Steinberge* hatte Bergmann nie mehr Gelegenheit gehabt, etwas Aehnliches zu beobachten. Er fügt jedoch hinzu, dass er oftmals von schlagenden Wettern in den Braunkohlen-Gruben am *Meissner* und auf dem *Habichtswalde* gehört habe.

Das Braunkohlenwerk, in welchem diese Detonation stattfand, liegt am Fusse einer Basaltkuppe (*Steinbergskopf*). Der Hauptbetrieb bestand in einem Abraumsbau, woraus erdige Kohle und Alaunthon gewonnen wurden. Gleichzeitig wurde aber auch ein unterirdischer Bau, sogenannter Streckenbau, in der Nähe des *Steinbergskopfes* betrieben. Im Tagebau bestand das Obergebirge aus Thon, Sand und Kiesschichten und in der obern Lage kamen häufig Basaltstücke vor. Mächtige Thonschichten ruhten unmittelbar auf dem Lager über dem Streckenbau.

Obgleich Hr. Bergmann weder von einer Flamme bei der Detonation, noch von irrespirablen Wettern nach derselben, noch von Brandspuren am Leibe des verunglückten Steigers berichtete, so ist doch nicht zu zweifeln, dass jene Detonation von einer Entzündung eines brennbaren Gases herrührte, wie diess auch der darauf gefolgte Brand darthat. Da das Ereigniss so ganz unerwartet eintrat, so konnte ihm die Flamme, durch sein Grubenlicht geblendet, leicht entgehen. Ueberdiess konnte das brennbare Gas in einem ungünstigen, entweder zu grossen oder zu kleinen Verhältnisse mit der Luft und vielleicht auch noch mit Kohlensäure- und Stickgas gemengt gewesen sein, in welchem Falle, wie ich selbst beim brennbaren Grubengase beobachtet habe, die Flamme sehr schwach ist. War das Kohlenwasserstoffgas in zu geringem Verhältnisse vorhanden, betrug es etwa nur $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{11}$ oder $\frac{1}{12}$, in welchen Verhältnissen es aufhört detonirbar zu sein, so konnte auch nur ein Theil desselben verbrennen und mithin so viel Sauerstoff übrig bleiben, dass die rückständige Luft noch athembar blieb, wie ich durch eigene Versuche gefunden habe †). Fand endlich unter solchen Umständen jene Detonation statt, so konnten sich auch keine Brandspuren am Leibe des Verunglückten, wenn nicht etwa an den Haaren, wovon der Bericht schweigt, zeigen. Die Beschädigung desselben war also wahrscheinlich blos eine Folge der Compression des detonirenden Gasgemenges, wodurch leicht ein Gefäss gelitten haben konnte und den nachherigen Tod herbeiführte.

*) Pag. 237.

†) A. a. O. p. 275.

wart des Wassers erforderlich zu sein scheine *). Und in der That, die Uebereinstimmung zwischen dem Sumpfgase, welches bei der Fäulniss unter Wasser sich bildet, und dem Grubengase, blos mit der Ausnahme, dass jenes eine flüchtige Substanz enthält, dieses aber nicht, spricht für die Gegenwart des Wassers als nothwendige Bedingung. Schon ein alter Schriftsteller, Morand **), bemerkt, dass die sehr wasserreichen Gruben am meisten und häufigsten mit schlagenden Wettern erfüllt seien. Damit stimmt auch überein, dass diese Entwickelung in vielen Fällen um so mehr zunimmt, je mehr der Bergbau in der Tiefe fortschreitet. Indess kann man dagegen anführen, dass man in manchen sehr tiefen und wasserreichen Gruben, wie z. B. in *Eschweiler*, schlagende Wetter gar nicht kennt. Sehr voreilig würde jedoch der Schluss sein, dass da, wo keine schlagenden Wetter vorkommen, auch kein brennbares Gas entwickelt werde. Wo ein guter Wetterzug herrscht, kann eine ungeheure Menge brennbares Gas sich entwickeln, ohne dass auch nur eine Spur eines explosiven Gasgemenges gebildet wird. In den beiden Bläsern zu *Louisenthal* und *Wellesweiler* und namentlich in dem Schachte bei *Liekwege* entwickeln sich ununterbrochen fort ungeheure Quantitäten brennbares Gas, und doch kann man sich ohne alle Gefahr diesen Orten mit der offenen Lampe nähern. An diesen drei Orten herrscht ein so guter Wetterzug, dass das brennbare Gas sogleich nach seiner Entwickelung von der Luft fortgeführt und in ihr zerstreut wird. Strömte das Gas an diesen Stellen nicht in der Form von Bläsern aus, sondern entwickelte es sich unmittelbar aus den Steinkohlen, so würde man seine Entwickelung kaum wahrnehmen. Von wie vielen Bedingungen die beschleunigte, oder zurückgedrängte, oder ganz aufgehobene Entwickelung des brennbaren Grubengases abhängig ist, habe ich a. a. O. gezeigt.

Es mag nun das Wasser eine Bedingung zur Entwickelung des brennbaren Gases sein oder nicht, so ist es stets auffallend, dass es sich aus den Braunkohlen so selten entwickelt; denn wenn auch dieselben, als tertiäres Gebilde, meist die obersten Schichten bilden und weniger den eindringenden Wässern ausge-

*) Preisschrift, p. 228 ff.

**) *L'art d'exploiter les mines de charbon de terre.* 1768. *I.* p. 38.

setzt sind, so giebt es doch viele Braunkohlen-Gruben, welche sehr mit Wasser zu kämpfen haben. Nicht übersehen darf man indess, dass sehr viele Braunkohlen-Gruben durch Tagbau abgebaut werden. In diesem Falle können sich natürlich keine schlagenden Wetter bilden, weil die brennbaren Gase sogleich in die Atmosphäre entweichen. Selbst dann, wenn das Dachgebirge zerklüftet ist und die Braunkohlen nahe unter Tage liegen, werden die brennbaren Gase, welche ihrer specifischen Leichtigkeit wegen stets nach oben steigen, in die Luft sich zerstreuen. Die in der vorhergehenden Note mitgetheilte Detonation schlagender Wetter würde nicht stattgefunden haben, wenn nicht über dem Braunkohlenflötze mächtige Thonschichten gelegen hätten, die luftdicht nach oben abgeschlossen und somit die Entweichung des brennbaren Gases verhinderten. Sollten sich vielleicht nur da aus Braunkohlen brennbare Gase entwickeln, wo dieselben sich in ihrer Beschaffenheit sehr den Steinkohlen nähern? —

Liebig *) schliesst aus vergleichenden Analysen des Holzes und der Braunkohlen, dass sich bei der Entstehung der letzteren entweder die Elemente der Kohlensäure allein, oder gleichzeitig mit einer gewissen Menge Wassers von den Bestandtheilen des Holzes getrennt haben. So findet er, dass die Entstehung einer Braunkohle aus der Nähe von *Cassel* bei *Ringkuhl* gedacht werden könne, wenn sich aus den Bestandtheilen des Eichenholzes die Elemente von 4 At. Kohlensäure + 5 At. Wasser + 4 At. Wasserstoff getrennt hätten.

Nach der Analyse von Gay-Lussac und Thénard ist die Zusammensetzung des Eichenholzes:

	gefunden.	Atome.	berechnet.
Kohlenstoff	52,53	36	52,40
Wasserstoff	5,69	48	5,70
Sauerstoff	41,78	22	41,90.

Vergleicht man diese Analyse mit der der Braunkohle von *Ringkuhl*, so kann man sich die Entstehung derselben auch so denken, dass sich aus dem Eichenholze 1 At. Sumpfgas, 3 At. Kohlensäure und 7 At. Wasser getrennt haben.

---

*) Die organische Chemie. Braunschweig 1841. S. 299.

$C_{36} H_{48} O_{22}$ = Holz,
hiervon ab $C_4 H_{18} O_{13}$ = 1 At. Sumpfgas + 3 At. Kohlensäure
+ 7 At. Wasser,

$C_{32} H_{30} O_9$ = Braunkohle von *Ringkuhl*.

Für die directe Beweisführung, dass die Umwandlung der Holzfaser auf diese oder jene Weise von Statten gegangen sei, können die angestellten Vergleichungen kein Gewicht haben. Nicht einmal kann man mit Bestimmtheit sagen, welche Elemente und in welcher Atomenzahl sie sich von der Holzfaser getrennt haben, so lange nicht das ursprüngliche Material einer Analyse unterworfen, oder wenigstens die Species des umgewandelten Holzes erkannt werden kann. Was aber die binären Verbindungen betrifft, in welchen die Elemente entwichen sind, so sind stets verschiedene Combinationen denkbar, besonders wenn man nach Gefallen dem atmosphärischen Sauerstoffe bald eine Einwirkung zutheilt, bald nicht, oder wenn man eine Zerlegung des Wassers annimmt oder nicht. So lässt sich, wie die vorstehenden Vergleichungen zeigen, eine Entwickelung von Sumpfgas und eben so darthun, dass ein Theil des Wasserstoffes des Holzes durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydirt worden sei. Da wir wohl nur in den seltensten Fällen entscheiden können, ob dieser Sauerstoff Zutritt gehabt habe oder nicht und ob er im ersteren Falle wirklich oxydirend gewirkt habe, so fallen alle Folgerungen über die Natur der entwichenen binären Verbindungen der Elemente der Willkühr anheim; man kann sie drehen und wenden, wie man will.

Aus der vergleichenden Zusammensetzung der Holzfaser und der Braunkohle lässt sich also nicht der Beweis führen, dass die Umwandlung jener in diese ohne Entwickelung von Sumpfgas stattgefunden habe. Da indess, nach den bisherigen Erfahrungen, diese Entwickelung aus den Braunkohlen nur Seltenheit zu sein scheint, so wird unter den Producten der noch jetzt fortschreitenden Zersetzung der Braunkohlen das Sumpfgas allerdings in den meisten Fällen fehlen. Ob es sich auch in früheren Zeiten nicht entwickelt habe, lässt sich um so weniger behaupten, da bekanntlich die Producte der Fäulniss in ihren verschiedenen Perioden sehr verschieden sind.

Liebig stellt es als Möglichkeit hin, dass höhere Tempera-

tur und Druck, unter welchen die Zersetzung des Holzes vor sich ging, die Verschiedenheit der Zersetzungsweise bedingten. Dass solche Fälle stattgefunden haben, ist gewiss nicht zu bezweifeln. Wo Basalte die Braunkohlen durchbrochen und sich sogar über sie gelagert haben, mussten höhere Temperatur und Druck gleichzeitig wirken. Wir finden, dass die letzteren unter diesen Umständen ihren Bitumen-Gehalt verloren haben, die organische Fasertextur verschwunden, ihr Gefüge dichter, ihr Bruch schimmernd, gross- und flachmuschlig, ihre Masse spröder, ihre Farbe dunkler geworden ist und sie endlich in Pech-, Glanz- und Stangenkohle übergegangen sind. Unter solchen Umständen haben sich gewiss brennbare Gase entwickelt.

Nicht denkbar ist es indess, dass, wenn nicht plutonische Massen mit den Braunkohlen in Berührung gekommen sind, jemals eine höhere Temperatur auf sie eingewirkt habe. Die Gesammtheit der Pflanzen-Ueberreste in den tertiären Formationen zeigt eine Flora, die fast in jeder Hinsicht der gegenwärtigen unserer Erde ähnlich ist, und daraus kann man schliessen, dass damals die Temperatur, die Beschaffenheit der Atmosphäre u. s. w. nur wenig von ihrem heutigen Zustande verschieden waren. Könnte man andererseits aus der Natur der Thiere aus dieser Periode auf ein wärmeres Klima schliessen, so kann es sich jedenfalls nur um geringe Temperatur-Unterschiede handeln, welche nicht grösser sein mochten als die, denen die Braunkohlen unter verschiedenen Breiten und in verschiedenen Tiefen noch jetzt ausgesetzt sind und welche keinen wesentlichen Einfluss auf die Zersetzungsweise haben konnten.

Liebig *) scheint geneigt, die Sauerquellen in Verbindung mit Braunkohlenlagern zu setzen. Er findet es wenigstens höchst bemerkenswerth, dass vom *Meissner* in *Kurhessen* bis zur *Eifel*, wo diese Lager sehr häufig sind, an eben so vielen Orten Säuerlinge vorkommen. Die eigenthümliche Zersetzungsweise der vorweltlichen Vegetabilien, d. h. eine fortschreitende Trennung von Kohlensäure, scheint noch jetzt in grossen Tiefen in allen Braunkohlenlagern fortzudauern. Die sogenannten Stickwetter in diesen Gruben beweisen diess. Die Säuerlinge sollen sich, nach ihm, auf dem Platze selbst, wo sie vorkommen, aus süssem

*) A. a. O. S. 300 ff.

Wasser, das aus der Tiefe kommt, und aus Kohlensäuregas, das gewöhnlich von der Seite zuströmt, bilden. So befand sich in der Nähe der Braunkohlenlager von *Salzhausen* vor einigen Jahren ein vortrefflicher Säuerling. Man beging den Fehler, ihn in Sandstein zu fassen, mit dem die Seitenöffnungen, aus welchen das Gas strömte, zugemauert wurden. Von diesem Augenblicke an hatte man süsses Quellwasser.

So soll ferner der Salinendirector Wilhelmi beim Ausräumen der an Kohlensäure überaus reichen *Schwalheimer* Mineralquelle, die in geringer Entfernung von dem Braunkohlenlager von *Dornheim* entspringt, beobachtet haben, dass sie sich auf dem Platze selbst aus süssem Wasser, das von unten, und Kohlensäuregas, das von der Seite kommt, bildet. Die nämliche Beobachtung will der Oberbergrath Schapper bei dem berühmten *Fachinger* Brunnen gemacht haben.

Gegen jene Annahmen und diese Beobachtungen sind Erinnerungen zu machen.

Die Lagerungs-Verhältnisse des Braunkohlengebirges im nördlichen Deutschland sind zwar nicht überall dieselben; gewöhnlich liegt aber die Braunkohle auf einem dichten zähen Thon und wird von grossen Sandmassen, die hie und da sehr viel Gerölle führen, bedeckt. Die Unterlage gestattet also nicht die Verbreitung eines im Innern der Braunkohlen sich entwickelnden Gases nach unten; dagegen dürften die Sandmassen wenig oder kein Hinderniss der Verbreitung nach oben entgegensetzen. Sollten daher Gasströme mit Pressung in gesperrten Canälen mehr oder weniger horizontal sich fortbewegen, so müssten dieselben entweder in den Braunkohlen selbst, oder zwischen ihnen und Schichten von Alaunerde oder Alaunthon, wenn solche vorkommen, oder zwischen den Braunkohlen und ihrer luftdichten Unterlage sich fortziehen. Diese Canäle müssten irgendwo den aus der Tiefe aufsteigenden süssen Quellen begegnen, und sollte diess, wie bei dem Säuerling von *Salzhausen*, ganz nahe unter der Erdoberfläche geschehen, so müsste über dem ganzen Braunkohlenlager eine Schicht (Lehmschicht) sich befinden, welche vollkommen luftdicht nach oben abschlösse. Ob dort eine solche Schicht existirt, ist mir nicht bekannt; aber das kann mit Bestimmtheit gesagt werden, dass, wenn sie existirt, sie an keinem Puncte durchbrochen werden dürfte, wenn sich nicht abermals

er Säuerling in eine süsse Quelle umwandeln sollte. Eben so
nte in der ganzen Umgegend niemals ein Brunnen, ein Loch
r eine Lehmgrube gegraben worden sein, wodurch jene luft-
ıte Schicht hätte durchsunken werden können. Die Existenz
ıer und anderer Säuerlinge, welche auf dieselbe Weise Ur-
ıng nähmen, würde also eine sehr precäre sein, von der Will-
r der Anwohner und von anderen zufälligen Ereignissen
ängen. Niemand wird die Nothwendigkeit aller dieser Bedin-
gen in Abrede stellen; denn eben so wie bei unseren pneuma-
ıen Versuchen eine Röhre, welche Gas in die pneumatische
nne leiten soll, vollkommen luftdicht sein muss, um den Druck
Sperrungswassers zu überwinden, so muss auch ein Canal in
Erde, welcher Gas einer Quelle zuführt, das nicht blos absor-
wird, sondern sogar theilweise durch sie strömt, vollkommen
dicht sein. Was würde denn die Quelle verhindern, seitwärts in
Gascanal einzutreten, wenn es nicht die Pressung des darin
ziehenden Gases wäre? — Und ist die Pressung vorhanden,
muss der Canal vollkommen luftdicht schliessen.

Wenn ferner solche Gascanäle in der Braunkohlen-Formation
klich vorhanden wären, so hätte man beim Abbau der Flötze
n so wohl auf sie stossen müssen, wie man schon unzählige
e auf solche Canäle beim Abbau der Steinkohlen gestossen ist.
ist aber kein Beispiel bekannt, dass man je in der Braunkoh-
-Formation eine Kluft angehauen habe, aus der auf gleiche
ise Kohlensäure ausströmte, wie man sie hie und da aus Spal-
im Thonschiefer in der Umgegend des *Laacher See's* und in
vulcanischen *Eifel* ausströmen sieht und hört. Wenn es
h im Allgemeinen seine Richtigkeit haben mag, dass die Gase,
che die Arbeit in Braunkohlenwerken gefährlich machen,
ht, wie in den Steinkohlengruben, entzündlich sind, sondern
vöhnlich aus Kohlensäure, nur selten mit brennbarem Gase ge-
ıgt, bestehen, so hat man doch meines Wissens noch nie
egenheit gehabt, solche Gase aus Braunkohlen eben so unver-
ıgt mit atmosphärischer Luft zu sammeln und zu analysiren,
es mir geglückt ist, Gasexhalationen aus drei Steinkohlen-
ıben zu sammeln und zu untersuchen. Und diess wird so lange
ht möglich sein, als man nicht in Braunkohlen-Gruben eine
ft anhaut, aus welcher Gas ausströmt. Sollten auch solche
ıalationen (Bläser, wie man sie in den Steinkohlen-Gruben

nennt) bisher unbeachtet geblieben sein, so hätten doch durch den Abbau der Braunkohlenflötze die Kohlensäure-Canäle häufig unterbrochen werden und benachbarte Säuerlinge, wenn sie ihr Kohlensäuregas aus ihnen erhalten hätten, sich plötzlich in süsse Quellen umwandeln müssen. Es ist mir aber nicht ein einziger Fall dieser Art bekannt geworden.

Sollte das seitwärts zu dem süssen Quellwasser von *Salzhausen* getretene Kohlensäuregas nur einige Fuss unter dem Wasserspiegel geströmt haben, so würde diess eine bedeutende Pressung des Gases voraussetzen, welche in dem ganzen, in den Braunkohlen sich fortziehenden Gascanal hätte stattfinden müssen. Dieser Canal müsste also vollkommen luftdicht abgeschlossen sein. Befänden sich in der Braunkohlen-Formation solche Canäle, deren Gas nur den Druck einer Wassersäule von etwa 4 Fuss Höhe überwinden könnte, so müsste beim Anhauen solcher Canäle eine Gasströmung entstehen, die wenigstens 4mal so stark wäre wie die in einen Hohofen strömende Gebläseluft. Solche Gasströmungen hätten, wenn man sie jemals beim Abbau der Braunkohlen angetroffen hätte, nicht unbemerkt bleiben können; denn Strömungen brennbaren Gases in Steinkohlengruben mit einer Pressung von nur einigen Zollen Wassersäule verursachen schon ein so starkes Geräusch, dass man sie in grossen Entfernungen hören kann. Es ist gewiss ein grosses Glück für den Braunkohlen-Bergbau, dass in ihm keine solchen Gasentwickelungen vorkommen; denn strömte Kohlensäuregas aus einem angehauenen Canale mit einer Pressung von 4 Fuss oder selbst nur von einigen Zollen Wassersäule aus, so würde innerhalb weniger Minuten eine so grosse Menge von diesem irrespirablen Gase in die Grube treten, dass der unglückliche Bergmann, welcher diesen Canal angehauen hätte, und mit ihm alle seine Kameraden bis zu bedeutenden Entfernungen ersticken würden.

Dass in der Nähe von *Salzhausen* bedeutende Entwickelungen von Kohlensäuregas stattfinden, geht aus Liebig's Mittheilungen *) hervor. „Auf den sogenannten *Grünschwalheimer* Wiesen bemerkt man stellenweise unfruchtbare Flecken, die mit einem gelblichen Grase bedeckt sind. Wird in einen derselben ein Loch von 20—25 Fuss Tiefe gebohrt, so entwickelt sich daraus ein

*) A. a. O. S. 111.

Strom Kohlensäuregas mit einer so grossen Heftigkeit, dass man das Geräusch beim Ausströmen mehrere Schritte davon entfernt deutlich hört." Soll auch dieses Gas aus den benachbarten Braunkohlen kommen? — Aus jener Beschreibung ergiebt sich, dass es mit Pressung ausströmt; dieselbe Pressung müsste also in den Canälen der Braunkohlen-Formation herrschen und die genannten Erscheinungen würden stattfinden, wenn solche Canäle angehauen würden.

Nimmt man endlich an, dass Kohlensäuregas, gleichviel woher es kommt, einige Fuss unter dem Wasserspiegel einer Quelle zu dem Wasser träte, so kann zwar unter der Voraussetzung, dass es dem Volumen nach das Wasser zwei oder mehrere Male übertrifft, ein reiner Säuerling, d. h. ein Wasser entstehen, welches etwas mehr als das gleiche Volumen Kohlensäuregas enthält, aber nimmermehr ein Säuerling, der ausser Kohlensäure fixe Bestandtheile enthält, welche nur durch diese Säure aufgelöst werden können. Da sich Liebig in seinem Werke *) auf die Versuche von Struve bezieht, wonach ein kohlensäurehaltiges Wasser Gebirgsarten, welche Alkalien enthalten, zerlegt und dadurch einen Gehalt an kohlensaurem Alkali empfängt **), so scheint er selbst keine andere Ansicht zu haben, als dass nur auf diesem Wege kohlensaure Alkalien dem Wasser sich beimischen.

Ob der in Rede stehende Säuerling in der Nähe von *Salzhausen* kohlensaure Alkalien oder andere, nur in freier Kohlensäure auflösliche Bestandtheile enthält, hat Liebig nicht ange-

*) S. 133.

**) Struve zeigte diess durch directe Versuche (Ueber die Nachbildung der natürlichen Heilquellen. Heft 2. 1826). Ich habe (Die vulcanischen Mineralquellen Deutschlands und Frankreichs. Bonn 1826. S. 298 ff.) auf anderem Wege gezeigt, wie nur allein die Kohlensäure es sein könne, welche zersetzend auf Gesteine wirkt, die Alkalien enthalten, und dadurch diejenigen Mineralquellen entstehen, deren Bildung gerade am schwierigsten zu erklären war. Ich habe einen ähnlichen Weg eingeschlagen, wie Liebig zur Beweisführung, dass die Pflanzen ihren Kohlenstoff aus der atmosphärischen Kohlensäure entnehmen, nämlich die Erscheinungen im Grossen, in der Natur selbst zu betrachten, um daraus Schlüsse zu ziehen. Der verstorbene Struve hat in seiner vorhingenannten Schrift S. 6—9 die auf jenen Gegenstand bezüglichen Resultate, welche ich erhalten hatte, kurz angeführt und schliesst mit den Worten: „Wahrscheinlich gleichzeitig mit Bischof beschäftigte ich auch mich mit der nähern Erörterung des Vorganges bei Erzeugung der Mineralquellen." Diese wenigen Bemerkungen werden hinreichen, um jedem von uns beiden den ihm gebührenden Antheil an der Sache sichern zu können.

führt. Da sich indess dieser ehemalige Säuerling durch die Fassung in süsses Quellwasser umgewandelt hatte, so möchte man vermuthen, dass er keine solchen Bestandtheile enthalten habe; denn schwerlich würde er dieselben auf dem kurzen Wege zwischen dem nahe unter dem Wasserspiegel befindlichen Gascanal und seinem Abflusse haben aufnehmen können.

Was die *Schwalheimer* Mineralquelle betrifft, von welcher der Salinendirector Wilhelmi behauptet, dass sie sich auf dem Platze selbst aus süssem Wasser, das von unten, und Kohlensäuregas, das von der Seite kommt, bilden soll, so muss dieser Behauptung geradezu widersprochen werden. Nach der Analyse von Wurzer enthält dieses Mineralwasser, ausser salzsauren und schwefelsauren Salzen, kohlensaures Natron, kohlensauren Kalk und Eisenoxyd, welche letzteren Bestandtheile nur durch freie Kohlensäure aufgelöst werden können. Ehe daher das Kohlensäuregas seitwärts zutritt, muss das aufsteigende Wasser schon Kohlensäure enthalten; denn Wilhelmi wird doch nicht behaupten wollen, dass zwischen dem Seitencanale, der Kohlensäure zuführt, und dem Quellenspiegel die Lagerstätte des kohlensauren Natrons, kohlensauren Kalkes und Eisenoxyds sich befinde? —

Wilhelmi scheint durch eine Erscheinung getäuscht worden zu sein, welche bei Säuerlingen sehr häufig stattfindet. Ist nämlich die enge Spalte, aus welcher das Kohlensäuregas sich entwickelt, im grössten Theile ihrer Länge und bis zu einer gewissen Tiefe durch Thon, Dammerde u. s. w. verstopft, oder damit so bedeckt, dass sie an diesen Stellen luftdicht nach oben abgeschlossen ist, so wird alles Gas, welches zwischen *a b* aus

der Tiefe aufsteigt, durch diese Verstopfung zurückgehalten und findet nur bei *b* einen Ausweg. Steigt bei *c* eine Sauerquelle aus der Tiefe auf, deren Wasser schon in der Tiefe mit Kohlensäure-

gas gesättigt ist, so wird das seitwärts herbeiströmende Gas durch das Wasser treten und darin in grossen Blasen aufsteigen, ohne absorbirt zu werden. Derselbe Fall kann an der entgegengesetzten Seite, wo sich die Spalte fortzieht, stattfinden. Es zeigt sich dann die bei Sauerquellen so häufige Erscheinung, dass an zwei entgegengesetzten Stellen grosse Blasen in abgemessenen Zeiträumen aufsteigen, während in der Mitte der Quelle ein Strom ganz kleiner Bläschen aufsteigt. Dieses letztere Gas ist dasjenige, was in der Tiefe unter dem hydrostatischen Drucke der Wassersäule in Absorption gehalten wird und sich beim Aufsteigen des Wassers, in Folge des sich vermindernden Druckes, nach und nach losreisst. Jene grossen Gasblasen, welche von der Seite kommen, sind daher nichts Anderes als Gasquellen, welche frei durch das Wasser strömen, ohne zur Bildung der Sauerquellen etwas beizutragen.

Wo das Grundgebirge, aus dessen Spalten die Kohlensäure-Exhalationen hervorkommen, unbedeckt ist, wie an den Bergabhängen eines Thales, sieht man manchmal aus engen Spalten Kohlensäuregas zischend ausströmen, während im Thale, durch welches quer die Spalte fortzieht, aber mit Sand, Thon u. s. w. verstopft oder wenigstens damit bedeckt ist, kein Gas hervorkommt. Eine solche Erscheinung zeigt sich bei der ersten Sauerquelle (*Fehlenbor*), der man auf dem Wege von *Brohl* nach *Burgbrohl* begegnet. Dicht an dieser Quelle erhebt sich ein Thonschieferfelsen mit einer kaum $\frac{1}{4}$ Zoll weiten Spalte, aus welcher Kohlensäuregas zischend entweicht. Wäre dieser hervorragende Felsen nicht vorhanden gewesen, als die Quelle gefasst wurde, so hätte diese Spalte innerhalb der Fassung kommen können und dann würde sich dieselbe Erscheinung gezeigt haben wie bei der *Schwalheimer* Mineralquelle. Das Kohlensäuregas, welches da, wo die Spalte unter das Gerölle des Thales und des Bachbettes sich verliert, nicht ausströmen kann, würde dann seitwärts in die Quelle strömen und darin aufsteigen.

Wenn man bei der Fassung eines Säuerlings tief aufgräbt und auf das Grundgebirge kommt, so hat man Gelegenheit, die Verhältnisse am deutlichsten zu beobachten. So war ich unter andern gegenwärtig, als am Fusse der basaltischen *Landskrone* im *Ahrthale* der Thonschiefer etwa bis zu einer Tiefe von 15 Fuss abgeteuft wurde, in der Hoffnung, daselbst einen Säuerling zu

finden. Wirklich kam man bald auf viele kleine Adern im Gesteine, aus denen theils Wasser, theils Kohlensäure aufstieg. Man vereinigte diese Adern durch eine Fassung und erhielt so eine treffliche Mineralquelle. Niemand wird zweifeln, dass vor diesem Nachgraben alle diese Wasser- und Gas-Adern schon vorhanden waren. Sie waren aber durch Gerölle und Dammerde bedeckt und konnten durch diese wasser- und luftdichte Bedeckung keinen Ausweg finden. Sie zogen daher unter dieser Bedeckung seitwärts fort und fanden an irgend einer tieferen Stelle, vielleicht in einer nicht weit davon entfernten, seit undenklichen Zeiten bekannten Sauerquelle, oder am Ufer oder in dem *Ahrflusse* selbst Auswege. Dass eine Communication zwischen jenen Wasseradern und dieser Sauerquelle wirklich stattfindet, geht daraus hervor, dass beim Auspumpen der neuen Quelle der Wasserspiegel in der alten sank. Auch hatte die reiche Kohlensäure-Entwickelung aus der alten Quelle mit dem Sinken des Wasserspiegels ganz aufgehört, zum Beweise, dass die früherhin aus ihr entwickelte Kohlensäure seitwärts von daher zuströmte, wo die neue Quelle aufgefunden wurde.

Ich könnte noch mehrere Beispiele dieser Art anführen, da ich vielfache Gelegenheit hatte, bei Fassung von Säuerlingen und Kohlensäure-Exhalationen gegenwärtig gewesen zu sein. In den Umgebungen des *Laacher See's* und in der vulcanischen *Eifel* bieten sich unzählige Stellen dar, wo Mineralquellen sich und ihren Kohlensäure-Entwickelungen durch ihre Eisenocher-Absätze den Weg verstopften, so dass die Wasser- und Gasadern gezwungen wurden, sich seitwärts unter dieser Bedeckung fortzuziehen. So befand sich auf einer Wiese bei *Burgbrohl* ein kleiner, einige Fuss hoher Hügel, aus Eisenocher gebildet. Legte man das Ohr auf diesen Hügel, so hörte man das Gas strömen, durch den Geruch konnte man es aber kaum erkennen. Es konnte daher nur eine ganz geringe Menge Gas durch den Eisenocher dringen. Man grub durch diesen Hügel und fand in einer Tiefe von ungefähr 10 Fuss eine sehr wasserreiche Quelle mit ungeheurer Kohlensäure-Entwickelung. Diese Gasquelle wurde eines technischen Zweckes wegen gefasst und liefert in 24 Stunden wenigstens 1000 Pfund Kohlensäure. Hier hatte sich die Gasquelle im fetten Thone einen fast horizontal laufenden Canal gebildet, der in einer Länge von etwa 15 Fuss verfolgt werden konnte. Man würde

indess sehr irren, wenn man glauben wollte, dieser Canal zöge sich bis zu irgend einem Lager auf dem Thonschiefer, worin das Gas Ursprung nähme, fort; er streicht gewiss nicht weiter, als bis zu einer Stelle, wo die Spalte im Thonschiefer, in welcher das Gas aus der Tiefe aufsteigt, blossgelegt ist. Einige hundert Schritte hiervon entfernt findet sich eine nicht gefasste wasserreiche Sauerquelle, aus welcher sich viel Kohlensäuregas seitwärts entwickelt. Höchst wahrscheinlich kommt dieses Gas ebenfalls aus einem söhlig liegenden Canale; denn in der Richtung, in welcher er sich fortzieht, liegt ein Haus, dessen Keller stets mit Kohlensäure erfüllt ist. Hier wurde durch das Graben des Kellers ein Theil der Decke dieses Canals entblösst, so dass daselbst eine theilweise Ausströmung des Gases stattfindet. Wäre der Canal ganz durchsunken worden, so würde wahrscheinlich die Kohlensäure-Entwickelung in jener Quelle aufgehört haben. Dass alle diese Kohlensäure-Entwickelungen nur aus den Spalten des Thonschiefers und der Grauwacke erfolgen, geht daraus hervor, dass in jener Gegend dieses Gebirge von keiner jüngeren Formation, als hie und da von Trass, Dammerde, Bachgeschieben, Ocherlagern u. s. w. bedeckt ist. An den Bergabhängen tritt überall das Uebergangsgebirge hervor.

Was die angebliche Erfahrung des Oberbergraths Schapper betrifft, dass auch der berühmte *Fachinger* Brunnen sich auf dem Platze selbst aus süssem Wasser, das von unten, und Kohlensäuregas, das von der Seite kommt, bilden soll, so muss ich derselben, zufolge meiner eigenen Analyse dieses Mineralwassers, eben so widersprechen, wie ich der ähnlichen Ansicht von Wilhelmi in Beziehung auf die *Schwalheimer* Mineralquelle widersprochen habe. Jenes Mineralwasser ist eins der reichsten an kohlensaurem Natron; auch die übrigen Carbonate sind in einem mehr als gewöhnlichen Verhältnisse vorhanden. Dass sich eine verhältnissmässig so grosse Menge von Carbonaten aus Gebirgsgesteinen ausscheide, dazu ist ein lange anhaltendes Verweilen des Wassers und der Kohlensäure erforderlich. Nicht an der seitwärts eintretenden Gasquelle kann sich demnach das Mineralwasser bilden, nicht hier können erst die Carbonate, welche an dieser Stelle doch wahrlich nicht aufgespeichert sind, aufgenommen werden, sondern das Wasser muss sie aus der Tiefe mit sich bringen und damit auch die Kohlensäure, welche sie ent-

halten und worin sie (die erdigen und das Eisenoxydul) aufgelöst sind. Zu dem schon in der Tiefe gebildeten Mineralwasser kommt noch nahe an der Oberfläche seitwärts eine Gasexhalation, wovon, wenn das Wasser noch nicht mit freier Kohlensäure gesättigt sein sollte, ein Theil absorbirt werden kann; aber ganz unrichtig ist es, wenn behauptet wird, dass sich auf dem Platze selbst die Mineralquelle bildet.

Ueberhaupt macht man sich von der Bildung eines Säuerlings gewöhnlich nicht die richtigsten Vorstellungen. Je mehr man beim Graben, zum Zwecke der Fassung eines solchen Säuerlings, in die Tiefe kommt, desto mehr verzweigen sich die Gas- und Wasseradern rund um die Quelle. Vor dem Graben haben alle diese Adern, deren gerade aufsteigender Ausfluss von Wasser und Gas durch die aufliegende Decke von Thon oder Dammerde verhindert wurde, sich seitwärts unter dieser Decke fortgezogen und sind in dem *einen* Quellencanal zum Vorschein gekommen. Es ist daher wohl selten der Fall, dass dieser Quellencanal wie ein rings umher geschlossenes Bohrloch eines artesischen Brunnens niedergeht. Bedenkt man nun, dass eine lange anhaltende Berührung zwischen Gebirgsgesteinen, Wasser und Kohlensäure erforderlich ist, ehe die ersteren so zersetzt werden, dass sich Carbonate bilden können; bedenkt man ferner, dass eine Mineralquelle, wie die *Fachinger*, in einem Tage vielleicht einen Centner kohlensaures Natron mit sich bringt, so ist es klar, dass die unterirdische Werkstätte, worin jene allmählige Zersetzung der Gebirgsgesteine von Statten geht, einen grossen Umfang haben müsse. So mag die Bildung der vorhin genannten Mineralquellen an der *Landskrone* unter dem ganzen Umfange dieses bedeutenden Basaltkegels von Statten gehen, indem die zwischen den Basaltsäulen niedergehenden Meteorwasser in der Tiefe Strömen von Kohlensäuregas begegnen, wo die allmählige Zersetzung des Basalts und die Ausscheidung der Carbonate erfolgt. Zwischen dem Basaltkegel und dem Thonschiefer und in den Spalten des letzteren steigt das gebildete Mineralwasser hydrostatisch auf und mit ihm die überschüssige Kohlensäure, welche nicht zur Ausscheidung der Carbonate und ihrer Auflösung verbraucht wird. Das Mineralwasser, welches heute emporquillt, mag lange Zeit, vielleicht mehrere Monate lang, schon gebildet in der Tiefe vorhanden gewesen sein. Nur so lässt sich der Jahrzehnte anhal-

tende constante Gehalt der Mineralquellen, ihre constante, von äusseren Einflüssen unabhängige Temperatur erklären; denn es ist klar, dass, wenn die sehr veränderliche Temperatur der in den Erdboden eindringenden und die Quellen nährenden Meteorwasser keinen Einfluss auf die Temperatur des Mineralwassers haben soll, so muss eine sehr bedeutende Wasseransammlung in der Tiefe gedacht werden.

Was endlich das Zusammenvorkommen der Säuerlinge mit Braunkohlen-Lagern vom *Meissner* in *Kurhessen* bis zur *Eifel* betrifft, wodurch Liebig zur Vermuthung einer gegenseitigen Beziehung geführt worden ist, so ist in Beziehung auf die hiesige Gegend zu bemerken, dass gerade da, wo die Braunkohlen-Lager aufhören, die Säuerlinge anfangen, und umgekehrt. Unsere Braunkohlen-Lager verbreiten sich aus der Gegend von *Aachen* bis an den *Rhein*. Sie kommen hier in einem schmalen Plateau zwischen diesem Flusse und der *Erft* und zwischen *Bonn* und *Cöln* vor. An dem rechten Rheinufer liegen dieselben an dem Gehänge des Grauwacken-Gebirges, treten im *Siebengebirge* mit basaltischen Bildungen und Trachyt-Conglomeraten in Beziehung und erheben sich auf das Plateau des Grauwacken-Gebirges weiter gegen Süd und verbreiten sich in einzelnen Partien bis an den *Westerwald*, wo sie sich in geringen Entfernungen von einander den Braunkohlen der *Wetterau*, des *Habichtswaldes* und des *Meissners* anschliessen. Auf der ganzen Strecke von *Aachen* bis zum *Westerwalde* kommen nur zwei Säuerlinge, zu *Roisdorf* und *Godesberg*, am Fusse der Braunkohlen-Formation, wo sich letztere unter die Anschwemmungen des Rheinthales verliert, vor. Aber auch diesen beiden Säuerlingen ist wohl schwerlich eine Beziehung zum benachbarten Braunkohlen-Gebirge, sondern wohl mehr zu den benachbarten Basaltkegeln und dem *Siebengebirge* einzuräumen. Da wo die ungeheure Anzahl von Säuerlingen in den Umgebungen des *Laacher See's* und der vulcanischen *Eifel* beginnt, finden sich keine Braunkohlen, sondern hier ist überall ein Wechsel zwischen dem Grauwacken-Gebirge und den dasselbe durchbrechenden basaltischen und anderen plutonischen Massen.

Aus allen diesen Betrachtungen dürfte wohl zur Genüge hervorgehen, dass die Kohlensäure in den Säuerlingen nicht von derjenigen herrühren könne, welche sich in Braunkohlen durch einen fortschreitenden Zersetzungsprocess entwickelt. Ihr Ur-

sprung ist tief im Innern der Erde zu suchen. Dass diese Tiefe sehr bedeutend sein müsse, folgt aus einer einfachen Betrachtung. Bei weitem die meiste Kohlensäure, die sich in den Umgebungen des *Laacher See's* und in der vulcanischen *Eifel* entwickelt, kommt aus Spalten im Grauwacken-Gebirge. Da nicht zu begreifen wäre, durch welchen Process sie sich in dieser Formation entwickeln sollte, so muss sie unter der Grauwacke Ursprung nehmen. Nun lehren geognostische Beobachtungen in unserer Gegend, dass das Grauwacken-Gebirge wenigstens eine Meile dick ist; mithin ist der Sitz der Kohlensäure-Entwickelung mindestens in dieser Tiefe zu suchen. Dasselbe gilt auch für die Kohlensäure-Entwickelungen aus secundären Formationen. Eben so wenig wie in der Grauwacken-Formation Processe gedacht werden können, wodurch sich solche ungeheure Quantitäten Kohlensäuregas entwickeln, wie in den Umgebungen des *Laacher See's* und der *Eifel*, lassen sie sich im Muschelkalke, Keuper, bunten Sandstein u. s. w. vermuthen. Die Kohlensäure-Entwickelungen zu *Pyrmont*, *Meinberg* und *Driburg*, obgleich der Quantität nach bei weitem nicht so bedeutend wie in dem eben genannten Uebergangsgebirge, kommen daher ebenfalls unter allen geschichteten Formationen, vielleicht noch tiefer wie diese hervor. Die Aufrichtung und gewaltigen Zerreissungen der Schichten an diesen Orten, welche Hoffmann nachgewiesen und mit dem Namen Erhebungsthäler bezeichnet hat, haben ohne Zweifel die dasigen secundären Formationen so zerspalten, dass es an den Wegen, die Kohlensäure aus grossen Tiefen heraufzuführen, nicht fehlt.

Es ist demnach der Sitz der unermesslichen Kohlensäure-Exhalationen, welche den Säuerlingen Ursprung geben, nicht in den tertiären Formationen, nicht in einer der neuesten Bildungen, zu denen der Mensch Zutritt hat, sondern unter den ältesten der geschichteten Formationen, unter der Grauwacke und in einer Region zu suchen, welche uns für immer verschlossen sein wird. Da nun Kohlensäure-Exhalationen häufig ein vulcanische Ausbrüche begleitendes Phänomen sind, da sie nach heftigen Eruptionen des *Vesuvs* als Mofetten lange Zeit fortströmen und aus derselben Region zu kommen scheinen, aus welcher die Lavaströme abstammen, da wir dieselbe Erscheinung in Gegenden, wo unzweifelhaft eine vormalige vulcanische Thätigkeit herrschte, wie

in der *Auvergne*, in *Vivarais*, in der *Eifel*, am *Laacher See*, in *Böhmen* etc. wahrnehmen: so ist kein Schluss mehr gerechtfertigt, als dass die dasigen Kohlensäure-Exhalationen der letzte Act der ehemaligen vulcanischen Thätigkeit seien, und diess ist es, was ich schon vor 18 Jahren zu beweisen gesucht habe*).

Damit soll aber keineswegs behauptet werden, dass nicht die in der Steinkohlen- und Braunkohlen-Formation, so wie in allen geschichteten Formationen und selbst in der Dammerde, durch fortschreitende Zersetzung organischer Substanzen, sich entwickelnde Kohlensäure auch ihren Antheil an der Bildung der Quellen habe. Sie ist es unstreitig in allen Ländern, welche aus der Tiefe kein Kohlensäuregas erhalten, wodurch den in die Erde dringenden Meteorwassern diejenige Menge zugeführt wird, die sie fähig macht, Kalk, Magnesia und Eisenoxydul aufzulösen und den süssen Quellen einigen Geschmack zu ertheilen.

XLIV.

Ueber einen in einer Steinkohlengrube durch schädliche Exhalationen stattgefundenen Unglücksfall, nebst allgemeinen Bemerkungen über die Natur solcher Exhalationen.

Von

Gustav Bischof.

Das hiesige Königliche Oberbergamt hatte mir vor längerer Zeit, in Auftrag des Königlichen Finanzministeriums, mehrere Verhandlungen über ein interessantes unglückliches Ereigniss, welches am 18. November 1840 in der Grube *Centrum* bei *Eschweiler* stattgefunden hatte, mitgetheilt, um meine Ansicht hierüber zu vernehmen. Aus diesen Verhandlungen ziehe ich kürzlich den Thatbestand aus und füge meine Ansichten über die Ursachen, welche dieses unglückliche Ereigniss herbeiführten, bei.

---

*) Die vulcanischen Mineralquellen Deutschlands und Frankreichs etc. Bonn 1826. S. 251 ff.

Am genannten Tage gegen 6 Uhr Nachmittags erfolgte ein Wasserdurchbruch beim Anbohren der in einem Gesenke befindlichen Wasser, wodurch, und zwar in Folge böser Wetter, zwei Bergleute getödtet und neun andere, die zur Rettung der Verunglückten herbeigeeilt waren, mehr oder weniger beschädigt und nur mit Mühe wieder zum Leben gebracht wurden. Die Veranlassung zu diesem Wasserdurchbruche war, dass man von einer söhligen Strecke aus ein sogenanntes Ueberhauen ansetzte, um des nöthigen Wetterzuges wegen mit einer in einem höhern Niveau befindlichen Strecke eine Communication herzustellen. Um dieses Ueberhauen nicht ganz bis zu dieser Strecke fortsetzen zu müssen, beabsichtigte man, es in ein Gesenk zu führen, welches ein Jahr früher niedergetrieben worden war. In 6 Lachter Höhe dieses Ueberhauens glaubte man den tiefsten Punct dieses Gesenkes zu erreichen, und von da aus beschloss man, die darin befindlichen Wasser, welche ungefähr 2000 Cubikfuss betragen haben mögen, durch ein Bohrloch abzuzapfen. Die Wetter waren sowohl im Bohrloche als in dem Orte, wo diese Arbeit ausgeführt wurde, sehr gut; man konnte weder an der Lampe, noch durch den Geruch, noch auf andere Weise schädliche Gase wahrnehmen. Als ungefähr 7 Fuss tief gebohrt worden war, wurde der Bohrer herausgezogen, um zu sehen, ob er bereits in nasser Kohle gestanden habe. Gleichzeitig wurde ein Pflock in Bereitschaft gehalten, um damit das Bohrloch verstopfen zu können. Während man mit dem Herausziehen des Bohrers beschäftigt war, brach das Wasser durch, nachdem ein Windstoss vorhergegangen war, der die Lampen der sechs Arbeitsleute ausgelöscht hatte, und das Wasser erweiterte nach und nach das Bohrloch bis zu 1 Fuss Durchmesser. Augenblicklich empfanden die Bergleute die Wirkungen böser Wetter, ihr Athem stockte, ein bedeutender Gestank war wahrzunehmen, sie verloren die Geistesgegenwart, und statt das Bohrloch durch den Pflock zu verschliessen und die Wasser später allmählig ablaufen zu lassen, taumelten sie im Ueberhau herunter. In diesem Ueberhau, so wie an anderen, tiefer gelegenen Stellen arbeiteten im Ganzen 11 Arbeitsleute; zwei davon wurden sogleich getödtet, die neun übrigen verloren ihr Bewusstsein, fielen nieder, wurden aber wieder in's Leben zurückgeführt.

Aus diesem Vorgange ergiebt sich, dass die Exhalationen,

welche diese Unglücksfälle herbeigeführt hatten, sich aus dem durchgebrochenen Wasser selbst entwickelt haben mussten; denn eine Gasansammlung auf der Sohle des Gesenkes ist, da es sich allmählig von oben herab gefüllt hatte, nicht denkbar. Da die Strecke über dem Wasser offen war, so glaubten die Grubenbeamten, dass auch über demselben keine Gasansammlung vorhanden gewesen sein könne. Dagegen ist indess zu erinnern, dass eben so, wie sich so häufig über dem Wasser eines oben offenen Brunnens eine Schicht Kohlensäuregas ansammelt, in der bekanntlich schon mancher Arbeiter erstickte, auch über jenem Wasser Gas oder andere Exhalationen, die specifisch schwerer als atmosphärische Luft waren, sich angesammelt haben und nach dem Abflusse des Wassers in den Ueberhau herabgetreten sein konnten.

Ungefähr fünf Stunden nach diesem Ereignisse trafen der Königliche Berggeschworne Baur so wie der Knappschaftsarzt Dr. Lexis auf der Grube *Centrum* ein.

Der letztere fand die beiden Verunglückten ohne alle Lebenszeichen. Das Gesicht und die Lippen hatten die normale Farbe, die Gliedmassen waren schlaff, die Pupille mässig erweitert und die Conjunctiva, so weit als das halbgeöffnete Auge nicht von den Augenlidern bedeckt war, bei dem einen mehr, bei dem andern weniger mit Blut unterlaufen. Alle Rettungsversuche waren bei ihnen fruchtlos und die geöffnete *Arteria temporalis* gab kein Blut. Auch waren die Venen, welche durch die zwei Zoll lange Schnittwunde zum Vorschein kamen, sämmtlich leer von Blut.

Von den übrigen Bergleuten, die blos betäubt niedergefallen waren, wurden zwei durch die angewandten Mittel bald zur Besinnung zurückgeführt; es erfolgte freiwilliges Erbrechen, worauf sie in Begleitung einiger Kameraden nach Hause gehen konnten. Bei zwei anderen kehrte, so wie sich der Puls hob, das Athmen ebenfalls bald wieder zurück. Von Zeit zu Zeit traten Krämpfe ein, und die Besinnung kehrte nicht zurück. Um der drohenden Gehirnapoplexie zuvorzukommen, wurde bei diesen beiden Bergleuten ein Aderlass nöthig, wodurch Blut entleert wurde, das anfangs ungewöhnlich schwarz und theerartig, später aber von der gewöhnlichen Farbe und Beschaffenheit des Venenbluts war. Bei dem einen kehrte das Bewusstsein im Ver-

laufe der Nacht, bei dem andern im Verlaufe des folgenden Tages zurück. Alle, welche jenen Exhalationen ausgesetzt gewesen waren, klagten den andern Tag über heftige Kopfschmerzen und die Brustbeschwerden fehlten entweder fast ganz, oder traten doch gegen das Kopfleiden sehr zurück.

Nach dem Urtheile des Dr. Lexis wirkte das Gas (die Exhalation aus dem Wasser) nicht blos durch Erstickung, sondern hauptsächlich narcotisch, d. h. zunächst auf das Centralorgan des Sensoriums. Als Beweise dafür führt er an: die Krampfzufälle, das Erbrechen, die erweiterte Pupille, die anhaltenden Kopfschmerzen und die Bewusstlosigkeit bei vollkommen wieder hergestellter Respiration. Uebrigens sprach er die Erwartung aus, dass die geretteten Bergleute von ihrem noch zurückgebliebenen Unwohlsein bald wieder hergestellt werden mögen.

Dr. Lexis bemerkt gleichzeitig, dass schon in früheren Zeiten Bergleute, die in der Nähe durchgebrochener Wasser arbeiteten, jedesmal von Entzündungen der *Conjunctiva bulbi et palpebrarum* befallen wurden.

Der Geschworene Baur war der Meinung, dass Kohlensäuregas, welches das Wasser absorbirt hatte, das unglückliche Ereigniss herbeigeführt habe. Diess ist aber wenig wahrscheinlich. Es würde schwierig zu begreifen sein, wie in dem eingeschlossenen Wasser eine so bedeutende Menge von diesem Gase sich hätte erzeugen können, dass es damit gesättigt worden wäre. Wenn auch ein nicht ganz gesättigtes kohlensaures Wasser, während es durch die Luft fliesst, einen Theil seiner Kohlensäure abgiebt, so lässt sich doch nicht denken, dass schon im ersten Momente des Wasserdurchbruchs sich so viel davon hätte entwickeln können, um sogleich tödtliche Wirkungen hervorzubringen, wie es bei dem in Rede stehenden Ereigniss der Fall war. Ein Mensch kann bekanntlich eine Zeit lang eine Luft einathmen, wenn auch mit Beschwerlichkeit, die 5—10 Proc. Kohlensäure enthält. Ueberdiess kann in einem eingeschlossenen Wasser, das mit Steinkohlen und vielleicht mit anderen organischen Substanzen in Berührung war, eine Bildung von Kohlensäure nur dann gedacht werden, wenn gleichzeitig eine viel grössere Menge brennbares Grubengas erzeugt wird. Die Bildung von Kohlensäure- und Kohlenwasserstoffgas sind bei der Zersetzung organischer Substanzen oder organischer Ueberreste

auf nassem Wege stets coordinirte Processe. Daher habe ich auch bei meiner Untersuchung mehrerer brennbarer Grubengase, die sich aus sogenannten Bläsern entwickelten, neben dem brennbaren Gase stets Kohlensäure, ungefähr 4 Proc., gefunden*). Endlich sind die Wirkungen, welche sich bei den Bergleuten äusserten, die bei jenem Wasserdurchbruche gegenwärtig waren, ganz anders, als sie bei denen sind, die im Kohlensäuregas ersticken.

Beobachtungen, welche Baur bei einem späteren Anbohren eingeschlossener Wasser in derselben Grube anstellte, lassen auf andere Exhalationen schliessen, welche jenes unglückliche Ereigniss herbeigeführt haben. Diese Wasser befanden sich in einem vor längeren Jahren betriebenen Gesenke. Beim Hereinströmen der Wasser verlöschten die Lampen, aber die Wetter verbesserten sich. Dagegen äusserten sie eine nachtheilige Wirkung auf die Arbeiter. Selbst diejenigen, welche sich darin nur kurze Zeit aufhielten, verspürten ein Stechen in den Augen und wurden von einer Augenentzündung befallen. Ein etwas längerer Aufenthalt in diesen Wettern verursachte eine Brustbeklemmung. Selbst beim Abflusse einer geringen Menge Wassers war ein sehr starker Geruch wahrzunehmen, der ganz genau mit dem des Pulverdampfes in feuchten Querschlägen übereinkam. Da überdiess Silber und Bleizucker-Lösung in dem Wasser gebräunt wurden und sich auf der Sohle, über welche das Wasser floss, Schwefel absetzte, so ist es ausser Zweifel, dass dieses Wasser Schwefelwasserstoffgas enthielt.

Nachtheilige Wirkungen ähnlicher Art, aber in einem geringeren Grade, scheinen die Bergleute nicht selten in Kohlengruben zu verspüren. So hörte ich in *Saarbrücken*, dass die Bergleute in den dortigen Gruben manchmal von einer Uebelkeit befallen werden und die Gruben verlassen müssen. Nach erfolgtem Erbrechen verschwindet dieses Uebelbefinden, ohne eine nachtheilige Wirkung zurück zu lassen. Es würde von Interesse sein, über die näheren Umstände, unter welchen diese Zufälle

*) Dass die ursprüngliche Menge des Kohlensäuregases im Verhältnisse zum brennbaren Grubengase gewiss viel bedeutender war, ist nicht zu bezweifeln; denn bei der vielfachen Berührung der unterirdischen Gase mit Wasser wird mehr oder weniger von ihnen durch dasselbe absorbirt werden. Vom Kohlensäuregas wurde aber bei weitem mehr als von dem Kohlenwasserstoffgas absorbirt.

eintreten, Nachforschungen anzustellen. Es dürfte sich dann ergeben, ob diese Zufälle in dieselbe Kategorie gestellt werden können wie jener, der solche unglückliche Folgen hatte.

Das hiesige Königliche Oberbergamt hatte mir vor längerer Zeit einige Flaschen, die mit stehenden Grubenwassern aus der Steinkohlengrube *Centrum* gefüllt waren, zur chemischen Untersuchung zugesandt.

Beim Oeffnen dieser Flaschen nahm ich einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff wahr; dieser Geruch war indess mit einem anderen, deutlich erkennbaren fauligen Geruch gepaart. Essigsaurer Baryt brachte in dem Wasser einen weissen und essigsaures Bleioxyd einen grauen Niederschlag hervor. Schwefelsaure Salze waren also vorhanden, und in nicht ganz unbedeutender Menge, denn der gefällte schwefelsaure Baryt betrug $\frac{1}{1000}$ des Wassers. Da dieses Wasser in der nämlichen Grube geschöpft worden war, in welcher der erwähnte Wasserdurchbruch erfolgte, so dürfte es wohl kaum zu bezweifeln sein, dass unter den Exhalationen, welche jene Unglücksfälle herbeigeführt hatten, ebenfalls Schwefelwasserstoffgas vorhanden gewesen war.

Eine grössere Menge dieses Wassers habe ich bei gelinder Hitze zur Trockne abgedampft. Der Rückstand hatte eine bräunlichgelbe Farbe. Beim stärkeren Erhitzen entwickelte er einen brenzlichen Geruch. Eine organische Substanz war daher vorhanden. Hätte mir eine grössere Menge dieses Wassers zu Gebote gestanden, so würde es mir vielleicht gelungen sein, diese organische Substanz zu isoliren. So waren aber die darauf gerichteten Versuche vergebens.

Schon längst ist es bekannt, dass da, wo Wasser, das schwefelsaure Salze enthält, mit faulenden Substanzen in Berührung kommt, ein ungesunder Zustand sich entwickelt. Daher bei der Vermischung des schwefelsaure Salze enthaltenden Meerwassers mit dem Wasser der Sümpfe. Die Malaria, eine an den italiänischen Küsten so häufig herrschende Krankheit, ist, wie nicht zu bezweifeln, eine unmittelbare Folge der Vermischung des Meerwassers mit dem Wasser der Sümpfe. Gaetano Giorgini*) führt hierüber merkwürdige Thatsachen an, die sich südlich von den *Ligurischen Apenninen* zugetragen haben. Dort

*) *Annales de chim. et de phys. T. XXIX. p.* 225.

befindet sich ein Sumpf, der in einer Länge von 12 Meilen von dem *Mittelländischen Meere* begrenzt wird. Stieg in früheren Zeiten das Meerwasser, so dass es sich mit dem Wasser der Sümpfe vermischte, so wurde die ganze Nachbarschaft auf die zerstörendste Weise verpestet und die Malaria mit allen ihren Schrecknissen hervorgerufen. Die ohnehin schwache Population zeigte nur schwächliche Kinder und kränkliche Erwachsene. Alte Leute waren nicht zu finden. Alle Versuche, diese Geissel zu beseitigen, waren vergebens; die Einwohner fielen als Opfer dieser zerstörenden Einflüsse, noch mehr aber Fremde, welche in diese Gegenden kamen. Eine einzige Nacht, welche ein unvorsichtiger Reisender im August oder September dort verlebte, verursachte seinen unvermeidlichen Tod. Als hingegen im Jahr 1741 daselbst eine Schleuse errichtet wurde, welche den Ausfluss des Sumpfwassers gestattete, den Zufluss des Meeres aber verhinderte, zeigte sich unmittelbar darauf ein vollständiger und unerwarteter Erfolg. Ein Jahr nach Erbauung dieser Schleuse waren die grässlichen Krankheiten, welche früherhin in jedem Jahre erschienen, verschwunden. Die Einwohner erlangten bald wieder ihre Gesundheit, die Population nahm schnell zu und sie ist noch im Steigen begriffen. *Viareggio* wurde eine bedeutende Stadt, und so vollständig war die Ungesundheit verbannt, dass die ersten Familien der Stadt *Lucca* seit Jahren dort Landsitze erbaut haben.

Durch ähnliche Vorkehrungen, die Vermischung des Meerwassers mit dem Sumpfwasser zu verhindern, wurden in den Jahren 1804 — 1821 auch die benachbarten Gegenden von dieser Geissel befreit; denn seit dieser Zeit haben die Krankheiten der Malaria so gänzlich aufgehört, dass keine andere Ungesundheit zu besorgen ist, als wenn die Schleusen, welche die Einwohner als ihr Palladium betrachten, vernachlässigt werden.

Boussingault*) theilt ähnliche Erfahrungen mit. Ein ungesunder Zustand entwickelt sich nach ihm stets da, wo sich süsses Wasser mit salzigem mischt; daher namentlich an der Mündung grosser Ströme, welche ungeheure Massen vegetabilischer Substanzen, Bäume etc. mit sich führen, oder an der Küste der Meerbusen, in welche sich zahlreiche Ströme ergiessen.

*) Ebend. p. 148.

Boussingault führt viele Beispiele dieser Art aus dem tropischen *America* an.

In der neuesten Zeit, vor drei Jahren, als die verunglückte *Niger*-Expedition von *England* abging, ist dieser Gegenstand in mehreren Aufsätzen in einem in London erschienenen periodischen Blatte: „*The Friend of Africa*", zur Sprache gekommen. Daniell kam ebenfalls zur Vermuthung, dass es die Exhalationen aus dem Meerwasser, die Folge der Zersetzung seiner schwefelsauren Salze seien, wodurch die ungewöhnliche Sterblichkeit an der Küste von *Africa* veranlasst, oder wenigstens sehr befördert werde, und da er in mehreren Quantitäten Meerwasser, die dort geschöpft worden waren, Schwefelwasserstoffgas fand, so schloss er, dass dieses Gas es sei, welches die Krankheiten an jener Küste, wenn nicht veranlasse, doch wenigstens sehr befördere.

Ich nahm Veranlassung, da ich schon vor 15 Jahren ähnliche Erfahrungen in Betreff der Bildung des Schwefelwasserstoffgases aus schwefelsauren Salzen und organischen Materien gemacht hatte*), einige Bemerkungen gegen die Ansichten Daniell's in Nr. 14 des *Friend of Africa***) vorzubringen. Daselbst und auch in einer anderen Zeitschrift***) habe ich alle Umstände zusammengestellt, welche zur Vermuthung führen, dass es nicht Schwefelwasserstoffgas sei, von welchem die der Küste von *Africa* eigenthümlichen Krankheiten herrühren, sondern eine organische Materie von thierischer Mischung. Berücksichtigt man, dass diese Materie während der Fäulniss organischer Substanzen durch unvollständige Oxydation des Wasserstoffes und Kohlenstoffes gebildet wird, so ist es sehr wahrscheinlich, dass, wenn solche Substanzen durch den Sauerstoff schwefelsaurer Salze oxydirt werden, Materien von ähnlicher Art gebildet werden. Da die durch Oxydation auf Kosten der Luft gebildete Substanz sich verflüchtigt, so ist anzunehmen, dass dasselbe stattfinden werde, wenn sie durch einen andern Oxy-

*) Jahrb. der Chem. u. Phys. B. III. S. 30 und in dem Neuen Jahrb. d. Ch. u. Ph. B. IV. S. 377.

**) Daraus auch im *Edinburgh new Philos. Journal, Oct.* 1841 *to January* 1842. *p.* 27 übergegangen.

**) Organ für die gesammte Heilkunde. Herausgegeben von der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn. Bd. I. Heft 4. S. 485.

dationsprocess gebildet wird. Ist diese Ansicht gegründet, so muss jene Substanz zugleich mit dem Schwefelwasserstoffgase entwickelt werden.

Dass Daniell in seinen Schlüssen zu weit gegangen war, dass es nicht das Schwefelwasserstoffgas ist, welches die Krankheiten an der africanischen Küste und an anderen Orten hervorruft, wo schwefelsaure Salze durch organische Substanzen zersetzt werden, hat sich durch spätere Untersuchungen, welche Dr. William (*Surgeon R. N. late chief medical officier of the Niger Expedition*) mit Wasser, an der Küste von *Africa* geschöpft, angestellt und mir vor einiger Zeit mitzutheilen die Güte hatte, vollkommen bestätigt. Was ich in jenem Aufsatze vermuthungsweise ausgesprochen hatte, dass das Schwefelwasserstoffgas, welches Daniell in dem nach London gesandten Wasser gefunden, erst auf dem Transporte gebildet worden sei, ist durch die Untersuchungen von William zur Gewissheit geworden, wie sich aus dem folgenden Auszuge aus seiner Zuschrift an mich ergiebt.

„Seit meiner Zurückkunft vom *Niger* nach *England* habe ich mit vielem Interesse Ihren Aufsatz im *Friend of Africa* gelesen und daraus ersehen, dass die Frage über die Existenz des Schwefelwasserstoffes in dem Meerwasser an der Küste von *Africa* Ihre Aufmerksamkeit erregt hat. In der Hoffnung, dass dieser Gegenstand jetzt noch von Wichtigkeit für Sie sein werde, wage ich es, Ihnen die Resultate einiger von mir während der Expedition angestellter Versuche mitzutheilen. Ich beabsichtige, meine Erfahrungen später ausführlich bekannt zu machen. In Betreff der Ihnen mitgetheilten Resultate habe ich nur wenige Bemerkungen zu machen. Die vollständige Darlegung meiner Versuche habe ich dem Professor Daniell übergeben, der beabsichtigt, den Gegenstand noch weiter zu verfolgen etc.“

Herr William war so gütig, mir eine Tafel mitzutheilen, worin die Namen der Stellen an der westlichen Küste von *Africa* angegeben sind, wo das Meerwasser auf Schwefelwasserstoff geprüft worden war. Diese Stellen, neun an der Zahl, liegen zwischen dem Aequator und 8° 29′ nördlicher Breite und zwischen 7° 27′ östlicher und 13° 14′ westlicher Länge. Die Tafel enthält ausserdem die Namen der Ströme, in welchen oder wie weit davon entfernt die Versuche angestellt wurden, die Zeit der Ebbe

oder Fluth, das specifische Gewicht und die Temperatur des Meerwassers, die angewandten Reagentien u. s. w. Die Versuche wurden zwischen dem 24. Juni und dem 12. August 1841, im December 1841 und im Januar 1842 unternommen. Gleichzeitig wurden an jeder Stelle Flaschen mit Wasser gefüllt und hermetisch verschlossen, andere blos verkorkt und versiegelt. Die ersteren wurden nach England gesandt, die anderen zur eigenen Untersuchung verwendet.

Wasser, welches am 24. Juni 1841, 8 Meilen von *Sierra Liona* gefüllt wurde, zeigte weder durch schwefelsaures Kupferoxyd, noch durch salpetersaures Silberoxyd, noch durch kohlensaures Bleioxyd, in Pulverform angewandt, die mindesten Spuren von Schwefelwasserstoff. Von Zeit zu Zeit wurden Flaschen geöffnet, ohne dass man aber dieses Gas bemerken konnte. Erst am 26. Juli nahm man einen starken Geruch darnach wahr und die oben genannten Reagentien wiesen seine Gegenwart ganz auffallend nach. Schwefel fiel sogar beim Zusatze einer geringen Menge Salpetersäure nieder.

Dieselben Resultate gab Wasser, das am 5. Juli 1841 aus dem Strome *Mesurado*, zwei Meilen von seiner Mündung, geschöpft worden war.

Diese auffallenden Resultate veranlassten William, das Schwefelwasserstoffgas in beiden Wassern quantitativ zu bestimmen. In einem Gallon des Wassers von *Sierra Liona* fand er 2,4 und des Wassers aus dem *Mesurado* 6,4 Cubikzoll Schwefelwasserstoffgas. Da nun 1 Gallon 277,274 engl. Cubikzoll enthält, so ergiebt sich, dass in 100 Maasstheilen des ersteren 0,87 und des letzteren 2,3 Maasstheile Schwefelwasserstoffgas enthalten waren. Jene erstere Menge hatte sich daher innerhalb 32 und die letztere sogar schon innerhalb 21 Tagen erzeugt*). Beim Abdampfen einer Quantität Wassers bis zur Trockne zeigte sich in dem Rückstande eine vegetabilische Substanz.

*) Dass Seewasser, in verkorkten Flaschen eingeschlossen, in der Sommertemperatur hepatisch wird, ist eine allgemeine Erfahrung. Seewasser von den Küsten Englands wird schon nach einigen Wochen hepatisch.

Wäre eine solche Menge Schwefelwasserstoff, wie sie Daniell in dem an der africanischen Küste geschöpften Seewasser fand, schon in demselben enthalten gewesen, so würde, wie Berzelius (Jahresbericht, Jahrg. 22. S. 605) bemerkt, darin keine Pflanze, kein Fisch existiren können, alles Silber auf den Schiffen würde geschwärzt, und die Sache hätte weit früher, als diese Untersuchung angestellt worden ist, erkannt werden müssen.

Williams bemerkt ferner, dass weder er, noch andere Medicinal-Beamte in dem frisch geschöpften Wasser Schwefelwasserstoff auffinden konnten. Es kann sich daher nur in den Flaschen gebildet haben. Sehr schwierig ist es aber, zu begreifen, welche Umstände die Bildung dieses Gases in dem Wasser in Masse verhindern, da doch die schwefelsauren Salze des Meeres und die zu ihrer Zersetzung erforderlichen organischen Materien in beständigem Contacte sind. Nirgends können die Bedingungen zu dieser Wirkung günstiger sein als beim *Lagoom*, der von beiden Seiten des *Nun*, eines Arms des *Nigers*, fliesst. Hier hängen die Mangroven über und bilden einen vollständigen Bogen über diesen Flüssen. Sie enthalten süsses Wasser, das stets stagnirt, wenn es nicht durch die andringende Fluth zurückgedrängt wird. Gleichwohl haben wiederholte Versuche keine Spur von Schwefelwasserstoff finden lassen.

Wodurch wird nun dieses Gas in dem Wasser, welches in verkorkte Flaschen gefüllt worden, entwickelt? Im Allgemeinen fand man in den Flaschen einen Absatz einer vegetabilischen Substanz, und noch mehr mag davon, so wie von einer thierischen Substanz, im höchst fein zertheilten Zustande im Wasser enthalten gewesen sein. Sollten vielleicht diese Substanzen nur im stagnirenden Zustande des Wassers, indem sie sich daraus abscheiden, und unter dem Einflusse einer höheren Temperatur auf die schwefelsauren Salze wirken, oder sollte das Tannin und die Gallussäure des Korks die Zersetzung dieser Salze bewirken? Zu dieser Vermuthung möchte man kommen, da Prof. Daniell in den hermetisch verschlossenen Flaschen, die nach England gesandt wurden, ungefähr 18 Monate nach dem Füllen nicht die mindeste Spur von Schwefelwasserstoff gefunden hat.

So weit die Mittheilungen des Herrn Williams.

Aus den angeführten Erscheinungen ersieht man, dass eigenthümliche Verhältnisse die Zersetzung aufgelöster schwefelsaurer Salze durch organische Substanzen bedingen. Werden diese Salze durch organische Substanzen zersetzt, so müssen die letzteren dadurch oxydirt werden. Vielleicht ist es aber nöthig,

---

Ueberdiess müsste dieses Seewasser, wie jedes andere mit der Luft in Berührung stehende Wasser, atmosphärischen Sauerstoff enthalten, der den Schwefelwasserstoff zersetzen würde, wenn beide Gase zugleich im Wasser enthalten wären.

dass diese Oxydation auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffes eingeleitet werde und sich dann auf Kosten des Sauerstoffes der schwefelsauren Salze fortsetze. Die Wirkung könnte in diesem Falle verglichen werden mit der des Klebers im Traubensafte, der bekanntlich nur dann die geistige Gährung des Mostes bewirken kann, wenn er durch den atmosphärischen Sauerstoff eine geringe Veränderung erlitten hat.

Das Wasser an der Mündung der africanischen Ströme enthält organische Substanzen, welche von den vielen Bäumen, Blättern etc., die in sie fallen, herrühren. Bei der Vermischung dieser Ströme mit dem Meerwasser kommen die schwefelsauren Salze des letzteren hinzu. Füllt man dieses Wasser in eine Flasche und verkorkt sie, so wird eine geringe Menge Luft eingeschlossen, durch deren Sauerstoff die Oxydation der in dem Wasser enthaltenen organischen Substanz eingeleitet wird*). Diese Oxydation setzt sich, da atmosphärischer Sauerstoff nicht weiter zutreten kann, auf Kosten des Sauerstoffes der schwefelsauren Salze fort, und so verwandeln sich die letzteren in Schwefellebern. Da hierbei Kohlensäure gebildet wird, so zersetzt diese die erzeugten Schwefellebern und Schwefelwasserstoff wird ausgeschieden, der von dem Wasser in Absorption gehalten wird. Daher fand Williams in den verkorkten Flaschen, als er sie nach einiger Zeit öffnete, Schwefelwasserstoff. Daniell konnte aber keinen in den hermetisch verschlossenen Flaschen finden, weil bei diesem Verschlusse die atmosphärische Luft wahrscheinlich gänzlich ausgeschlossen war.

Der Vermuthung Williams's, dass der Gerbstoff und die Gallussäure des Korks vielleicht die Zersetzung der schwefelsauren Salze bewirkt haben können, kann ich nicht beitreten; denn Mineralwasser, welche schwefelsaure Salze enthalten, wie z. B. das *Roisdorfer*, halten sich in verkorkten Krügen Jahre lang, ohne dass sich Schwefelwasserstoff bildet. Befand sich hingegen in dem Kruge eine organische Substanz, z. B. ein kleines Strohhälmchen, so nimmt man beim Oeffnen eines solchen Kruges nach einiger Zeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff wahr.

*) Wie leicht organische Substanzen, die mit Wasser in Berührung sind, durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydirt werden, sieht man, wenn Wasser in hölzernen Gefässen steht. Ein solches Wasser enthält bekanntlich weniger absorbirten Sauerstoff als anderes, das in gläsernen oder steinernen Gefässen sich befindet.

Schon vor 15 Jahren habe ich gefunden, dass unter diesen Umständen, namentlich wenn man eine Messerspitze voll Zucker in den Krug bringt, nach 3 bis 4 Jahren die ganze Menge des schwefelsauren Salzes im Mineralwasser in Schwefelleber umgewandelt wird.

Wie kommt es aber, dass in dem Meerwasser, in welchem dieselben Bedingungen zur Bildung des Schwefelwasserstoffes gegeben sind, dieses Gas nicht gefunden wird? — Beginnt die Oxydation der organischen Substanzen auf Kosten der atmosphärischen Luft, und setzt sie sich auf Kosten der schwefelsauren Salze fort, so bilden sich Schwefellebern. Diese Schwefellebern werden aber nach und nach durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydirt und schwefelsaure Salze wieder restituirt; eben so wie in unseren Laboratorien eine Schwefelleber-Lösung, wenn sie in offenen Gefässen längere Zeit steht, sich wieder in ein schwefelsaures Salz umwandelt. Es ist jedoch denkbar, dass in dem Meerwasser, welches beständig mit der Luft in Berührung steht, ja bei Stürmen in vielfache Berührung damit kommt, die Oxydation der organischen Materien nicht blos durch den gebundenen Sauerstoff in den schwefelsauren Salzen, sondern auch durch den freien atmosphärischen bewirkt werde. Aus allem diesen ergiebt sich, dass in dem Meerwasser an der africanischen Küste kein Schwefelwasserstoff gefunden werden konnte. Die Ansichten Daniell's, dass die Krankheiten, welche an der africanischen Küste herrschen, von dem Schwefelwasserstoff in dem Meerwasser herrühren, ist also in jedem Falle irrig. Wie sollten auch diesem Gase solche Wirkungen zugeschrieben werden können? Giebt es nicht auf unserer Erde viele Stellen, wo sich Schwefelwasserstoffgas aus Solfataren, aus Schwefelquellen etc. entwickelt, ohne dass daselbst eigenthümliche Krankheiten herrschen? — Gehören nicht vielmehr Schwefelquellen zu den Heilquellen? Nur wenn der Gehalt an diesem Gase in der atmosphärischen Luft eine gewisse Grenze überschreitet, wirkt es tödtlich, aber nicht wie ein Miasma, sondern weil es die Luft irrespirabel macht.

Wenn nun aber Macgregor Laird von einem entsetzlich ekelhaften Gestank (*horrid sickening stench*), der dem Miasma des dortigen Küstenstrichs eigen ist, spricht, der ein unbeschreibliches Gefühl von Schwere, Kraftlosigkeit, Uebelkeit und Ekel

(*indescribable feeling of heaviness, languor, nausea and disgust*) verursacht, so muss diese Wirkung von einer anderen Substanz herrühren. Hier bleibt keine andere Annahme übrig, als diese Substanz einer Oxydation der organischen Materien zuzuschreiben, wodurch ein Miasma gebildet wird, das sich in die Luft zerstreut und den entsetzlich ekelhaften Gestank verbreitet.

Die Frage, warum da, wo das Wasser der africanischen Ströme mit dem Meerwasser sich mischt, dieses Miasma entwickelt wird, beantwortet sich nun von selbst. Der Fäulnissprocess der ungeheuren Massen organischer Substanzen, Bäume etc., welche diese Ströme mit sich führen, muss da, wo die schwefelsauren Salze des Meerwassers hinzutreten, am lebhaftesten erfolgen, weil hier die Oxydation dieser Substanzen nicht blos auf Kosten des atmosphärischen, sondern auch des gebundenen Sauerstoffes in diesen Salzen von Statten geht. So lange als das Wasser der Ströme sich nicht mit dem Meerwasser vermischt, kann dieser Fäulnissprocess nur auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffes vor sich gehen, und es wird sich deshalb das Product dieses Processes in einem viel geringeren Grade entwickeln. Daher berichten auch die Reisenden nach der westlichen Küste von *Africa*, dass die gefährlichsten Stellen für die Gesundheit an der Mündung der Ströme sich finden. Gelangt man in die Ströme selbst, so vermindern sich die schädlichen Einflüsse.

Es ist ein Glück, dass das mit organischen Substanzen imprägnirte Wasser der Ströme specifisch leichter wie das Meerwasser ist. Die Vermischung jenes Wassers mit diesem kann deshalb nur auf der Oberfläche von Statten gehen, und eben so wird der Fäulnissprocess nur ein oberflächlicher sein. Mischte sich das süsse mit dem salzigen Wasser bis zum Meeresgrunde, so würden die schädlichen Wirkungen in einem noch bei weitem höheren Grade eintreten. Bei heftigen Stürmen wird zwar das Meer bis zu bedeutender Tiefe, nach Bremontier bis zu einer Tiefe von 80 Fuss, in Bewegung gesetzt, und die Vermischung des süssen mit dem salzigen Wasser schreitet dann bis zu derselben Tiefe fort; allein durch die bewegte Luft werden die in diesem Falle in grösserem Verhältnisse erzeugten Exhalationen fortgeführt und zerstreut. Mit Wahrscheinlichkeit ist indess anzu-

nehmen, dass nach dem Sturme durch den gesteigerten Fäulnissprocess die Exhalationen um so mehr zunehmen werden.

Wenden wir uns endlich zu den Fäulnissprocessen, welche in stagnirenden Gewässern, wie in Sümpfen, und in eingeschlossenen, wie in Bergwerken, stattfinden, so zeigen sich bedeutende Verschiedenheiten.

Die Gewässer der Sümpfe sind in ihrer ganzen Masse mit organischen Substanzen imprägnirt. Der Fäulnissprocess findet also in der ganzen Tiefe des Sumpfes statt, ja sogar auf dem Grunde am meisten, da hier der Schlamm, die abgestorbenen Wasserpflanzen und Wasserthiere in Fäulniss übergehen und der auf der Oberfläche absorbirte Sauerstoff bis in die Tiefe dringt. Aus einem solchen Sumpfe werden sich die flüchtigen Producte der Fäulniss in bedeutendem Grade entwickeln und die Umgegend verpesten.

Enthält das Sumpfwasser schwefelsaure Salze, so werden auch diese an dem Fäulnissprocesse Theil nehmen. Wenn nun gleich auch in diesem Falle die gebildeten Schwefellebern durch Berührung mit dem atmosphärischen Sauerstoff oxydirt und wieder in schwefelsaure Salze umgewandelt werden, so kann sich diess doch nur zunächst auf diejenigen erstrecken, welche in dem Wasser der Oberfläche enthalten sind. Die Schwefellebern in der Tiefe des Sumpfes werden durch die gleichzeitig gebildete Kohlensäure zersetzt, Schwefelwasserstoff entwickelt sich, steigt in dem Wasser auf und zerstreut sich in die Luft. So wird um so mehr Schwefelwasserstoffgas sich entwickeln, je mehr das Sumpfwasser stagnirend ist; denn je weniger es bewegt wird, desto weniger kommen die in der Tiefe befindlichen Wassertheilchen mit der Luft in unmittelbare Berührung, und desto weniger können sich also die Schwefellebern oxydiren. In Vergleich mit den Fäulnissprocessen im Meerwasser findet demnach gerade das Umgekehrte statt. Dort geht der Fäulnissprocess hauptsächlich nur an der Oberfläche von Statten, da das Meerwasser wenig Sauerstoff absorbirt, und erstreckt er sich auch bis zu tieferen Puncten, in Folge der Wellenbewegung, so ist es gerade die Ursache derselben, die bewegte Luft, welche mit den tieferen Wasserschichten in Berührung kommt und die Oxydation der Schwefellebern nach der Tiefe fortschreiten lässt.

Kaum ist die Bemerkung nöthig, dass in Sümpfen auch dann noch Schwefelwasserstoffgas sich entwickeln kann, wenn auch keine schwefelsauren Salze vorhanden sind; denn schwefelsaure Salze, namentlich schwefelsaures Kali, sind ein sehr frequenter Bestandtheil im Pflanzenreiche. Ueberdiess finden wir auch, namentlich im Thierreiche, den Schwefel selbst als Bestandtheil. Es sind also Bedingungen genug vorhanden, um bei der Fäulniss organischer Substanzen die Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu veranlassen.

Was in Sümpfen stattfindet, wird auch in Gewässern in Bergwerken in wenig verändertem Grade eintreten. Insbesondere bieten die Steinkohlengruben Bedingungen genug (organische Ueberreste und schwefelsaure Salze) dar, um dieselben Wirkungen hervorzubringen. Das Schädliche dieser Wirkungen auf die Gesundheit der Bergleute wird noch durch einen andern Umstand gesteigert. Die Schwefellebern, welche sich in eingeschlossenen Grubenwassern bilden, absorbiren nach und nach den atmosphärischen Sauerstoff. Befinden sich diese Grubenwasser an Orten, die keinen Antheil an dem Wetterwechsel nehmen, wie diess in der Grube *Centrum* bei *Eschweiler* der Fall war, so bildet sich über ihnen nach und nach eine Stickgas-Atmosphäre. Findet nun ein Durchbruch solcher eingeschlossener Wasser statt, und geschieht diess zu einer Zeit, wo die Wetter durch den Schacht einziehen, so werden dem Ausflusse der Wasser die darüber befindlichen Stickwetter folgen, und die Bergleute kommen in Gefahr, in dem einströmenden Stickgase zu ersticken. Sind sie daher den schädlichen Wirkungen der aus den Gewässern entwickelten Miasmen glücklich entgangen, so laufen sie noch immer Gefahr, in den nachfolgenden Stickwettern, welche ebenfalls von solchen Miasmen erfüllt sein werden, umzukommen.

Ohne dem Urtheile der Aerzte vorgreifen zu wollen, glaube ich jedoch vom chemischen Standpuncte aus den schnellen Tod und das Erkranken mehrerer Bergleute in der Grube *Centrum* derselben Ursache zuschreiben zu müssen, welche die Malaria hervorruft. An den italiänischen, an den africanischen und anderen Küsten des heissen Erdstrichs, wie in Steinkohlengruben, sind dieselben Bedingungen gegeben, um tödtlich wirkende Miasmen zu erzeugen, nämlich das Aufeinanderwirken schwefelsaurer

Salze und organischer Substanzen oder organischer Ueberreste. Von gleichen Ursachen schliessen wir auf gleiche Wirkungen. In der heissen Zone werden diese Wirkungen durch die grosse Wärme sehr begünstigt. In unsern tiefen Steinkohlengruben herrscht aber fast auch ein Tropenklima. In der Grube *Centrum*, wo jene eingeschlossenen Wasser sich befanden, ist die Temperatur ungefähr + 14°.

In der That findet man auch zwischen den Symptomen bei den durch das oben angeführte Ereigniss verunglückten Bergleuten und dem, was der vorhin genannte Reisende nach *Africa*, Macgregor Laird, empfunden hat, einige Aehnlichkeit. Das Gefühl von Kraftlosigkeit hatten jene Bergleute ebenfalls. So sagte der Steiger Brosius bei seiner Vernehmung, dass er mit den anderen Bergleuten im Ueberhaue herunter taumelte, und da er fühlte, bald niederfallen zu müssen, so umklammerte er ein Schalholz, um sich aufrecht zu erhalten. Nach etwa 10 Minuten hörte er, dass die Wasser nachliessen; er schöpfte wieder Hoffnung, konnte aber nicht allein fortkommen, bis ein Anderer ihn später fortbrachte. Ein dritter Bergmann, der fünf seiner verunglückten Kameraden aus dem verpesteten Orte hervorzog, empfand doch zuletzt die schädliche Wirkung so sehr, dass er hinfiel und die Besinnung verlor. Drei andere Bergleute, welche zweimal in die Strecke fuhren, um Hülfe zu leisten, wurden so schwach, dass sie das dritte Mal nicht mehr einfahren konnten. Ein sechster Bergmann, der mit seinen Begleitern den auf der Sohle liegenden Steiger Brosius, dessen Fuss irgendwo festhielt, forttragen wollte, suchte denselben loszumachen, wurde jedoch betäubt und fiel nieder. Von diesem Augenblicke an wusste er sich nichts mehr zu erinnern, bis er in der freien Luft wieder zur Besinnung gekommen war.

Kein Einziger unter ihnen beklagte sich über eigentliche Athmungsbeschwerden oder über eine Beklemmung auf der Brust, was doch hätte stattfinden müssen, wenn Schwefelwasserstoffgas oder irgend eine andere irrespirable Gasart die alleinige Ursache jener Zufälle gewesen wäre. Nicht zu bezweifeln ist es daher, dass, wenn auch das irrespirable Gas Antheil genommen haben sollte, die Hauptwirkung dem in der Luft verbreitet gewesenen Miasma zugeschrieben werden müsse.

Elie de Beaumont berichtet, dass im südlichen Frank-

reich, in der Nähe der Teiche von *Camargue*, aus denen sich pestilenzialische Miasmen entwickeln, Wasser, das man durch Condensation mittelst kalter Körper aus der Luft erhält, durch blossen Contact tödtlich wirke. Daher hat man an Orten, die mit Miasmen erfüllt sind, am meisten die Condensation des Wassers der Atmosphäre zu fürchten; daher hütet man sich bekanntlich in der Römischen *Campagna* vor den nachtheiligen Wirkungen des Abendthaues.

In den pontinischen Sümpfen und in einigen Gegenden von *Corsica* zündet man Schiesspulver an, oder unterhält grosse Feuer, um, wie man sagt, die Condensation des Wassers aus der Atmosphäre zu erschweren. Mir scheint es indessa, dass die Beseitigung der schädlichen Wirkungen, welche dadurch bezweckt wird, mehr den empyreumatischen Stoffen, die sich beim Verbrennen entwickeln, zuzuschreiben ist. Die meisten Producte der Zersetzung vegetabilischer Substanzen durch Hitze, wie Holzessig, brenzliche Oele, Rauch, gebrannter Caffee und vorzugsweise Kreosot, sind bekanntlich Antiseptica. Treten sie daher in einen Raum, der mit Miasmen erfüllt ist, so werden sie die nachtheiligen Wirkungen derselben vermindern. Ueberhaupt dürfte es nicht uninteressant sein, zu bemerken, dass die Producte der Zersetzung organischer Substanzen durch Hitze Antidota gegen die Produote der Zersetzung derselben auf nassem Wege sind, und dass jene der Gesundheit wenig nachtheilig, ja sogar heilsam, diese aber höchst gefährlich sind. Eine brennende Stadt, ein brennender Wald verpesten nicht die Atmosphäre, wohl aber ein in Fäulniss übergegangener Wald. Die Vertilgung des ehemaligen grossen Eichenwaldes bei *Civita Vecchia* im Jahre 1740 verursachte den Ausbruch der Malaria in *Rom*.

XLV.

Ueber die Erkennung des Lithions bei Gegenwart von Natron.

Von

W. Stein.

(Aus einem Briefe des Verf. an Erdmann.)

Mit der Darstellung des Lithions aus dem Altenberger Glimmer beschäftigt, prüfte ich einige Salzrückstände, aus denen das Lithion ausgezogen worden war, auf einen noch möglichen Rückhalt an letzterem vor dem Löthrohre. Ich entdeckte hierbei, dass diese Rückstände natronhaltig waren und mithin auch der Glimmer, dessen Analyse ich Ihnen früher mitgetheilt habe, ohne des Natrons Erwähnung zu thun, weil ich es nicht darin aufgesucht hatte. Da nun das Lithion vor dem Löthrohre nicht mehr zu entdecken ist, wenn es eine geringe Beimischung von Natron enthält, so hätte ich in den oft vorkommenden Fällen jedesmal durch Proben auf nassem Wege mich von einem Rückhalt an Lithion in den Salzrückständen überzeugen müssen, was ich zu umgehen wünschte. Ich suchte mir deshalb vor allen Dingen darüber Gewissheit zu verschaffen, wie gross der Gehalt an Natron sein müsse, wenn er die Lithion-Reaction verdecken soll, da quantitative Bestimmungen hierüber fehlen. Zu diesem Zwecke machte ich mir verschiedene Mischungen von Chlornatrium und Chlorlithium und fand, dass mit dem steigenden Gehalte an Chlorlithium sich die Natronflamme dunkler färbt, so dass sie bei dem Verhältniss von 1000 Chlorlith. zu 1 Chlornatr. schon deutlich genug in das Orange zieht, um erkennen zu lassen, dass man es nicht mit reinem Natron zu thun hat, und dass sie, wenn 2000 Chlorlith. gegen 1 Chlornatr. vorhanden sind, röthlich gefärbt ist. Bei diesem Verhältnisse kann für den nur wenig Geübten kein Zweifel mehr über das Vorhandensein des Lithions bleiben. Diese Angaben gelten indessen nur für den Fall, wo die Probe, wie es gewöhnlich geschieht, an die Spitze der leuchtenden Flamme gehalten wird, und sind mit der Flamme eines Talglichtes angestellt. Die Erfahrung hat mich gelehrt, dass bei verändertem Verfahren das Resultat ein anderes ist und man auf folgende Weise in einer Mischung aus gleichen Theilen

Chlornatr. und Chlorlith. schon ganz deutlich bei einiger Uebung die Gegenwart des letzteren entdecken kann.

Man führt nämlich, bei kurz abgeschnittenem Dochte, die Spitze des Löthrohrs bis über die Mitte in die Flamme des Talglichts, wodurch eine kleine Löthrohrflamme entsteht, deren innerer Theil fast rein blau ist. Nachdem man nun die Probe in der äussern Flamme erhitzt hat, fährt man damit sogleich in die Mitte der blauen Flamme hinein und bemerkt in demselben Augenblicke, bei aufmerksamer Beobachtung, entweder eine rothe Färbung der Flammenränder, oder an der Spitze der blauen Flamme ein kleines, kegelförmiges, roth gefärbtes Flämmchen; diese Reaction dauert aber nur einen Augenblick, worauf die Natronfarbe wieder zum Vorschein kommt.

Der Grund dieser Erscheinung scheint darin zu liegen, dass in der niedrigeren Temperatur der blauen Flamme im ersten Augenblick nur Chlorlithium und erst bei weiter fortgesetztem Erhitzen auch Chlornatrium sich verflüchtigt. Es brachte mich diess auf die Idee, überhaupt bei niedrigerer Temperatur zu operiren, um die Erscheinung weniger schnell vorübergehend zu erhalten. Ich hielt deshalb die Probe geradezu in die Lichtflamme, ohne darauf zu blasen, erreichte jedoch meinen Zweck nicht; vollkommen befriedigend war dagegen das Resultat, wenn ich die auf dem Draht durch Anschmelzen befestigte Probe, so lange sie noch warm war, in Talg eintauchte, diesen alsdann in die Mitte der Lichtflamme hielt, um ihn zu entzünden, und nun die Flamme betrachtete. Sie war, schon während sie noch hell brannte, von einem deutlich erkennbaren rothen Rande umgeben, wenn das Verhältniss 100 Chlorlith. auf 1 Chlornatr. nicht überstieg, der beim langsamen Verlöschen der Flamme breiter wurde und ganz besonders schön sich zeigte. Der rothe Rand beim Verlöschen der Flamme war selbst, wiewohl schwach, noch zu erkennen bei einer Mischung, welche aus 1000 Chlornatr. und 1 Chlorlith. bestand, also mit Berücksichtigung der Atomgewichte, auf 2580 Natrium nur 1 Lithium enthielt. Bei einem noch grösseren Verhältnisse des Natriums zum Lithium scheint eine Erkennung des letzteren durch die angeführte Probe nicht mehr möglich zu sein. Zur Sicherung des Erfolges ist nur zu beachten, dass die Probe wo möglich nicht vollkommen geschmolzen, sondern noch wenig porös sei, um den geschmolzenen Talg

capillarisch aufzusaugen, und dass der Talg mitten in der Lichtflamme so schnell als möglich entzündet werde. Wie das Chorlithium verhält sich auch das schwefelsaure Salz; andere Lithionverbindungen habe ich nicht untersucht.

Vielleicht kann diese Methode, das Lithion zu erkennen, bei der Analyse der Mineralwasser mit Vortheil angewandt werden, nachdem durch Krystallisation oder Behandeln mit schwachem Spiritus der grösste Theil der Natronverbindungen entfernt ist.

Bei der Darstellung des Lithions nach der Angabe von Fuchs, durch Zusammenglühen des Glimmers mit Eisenvitriol, scheint der Vorgang nicht immer derselbe oder nicht der zu sein, den man erwarten sollte. Fuchs *) giebt an, dass sich beim Auskochen der nicht geschmolzenen Masse nur schwefelsaures Kali, schwefelsaures Lithion, etwas Thonerde, Mangan und Eisen im Wasser löse und dass man aus der durch Abdampfen erhaltenen Salzmasse durch Ausziehen mit weingeisthaltigem Wasser das schwefelsaure Lithion erhalten könne. Das noch möglicherweise dabei befindliche schwefelsaure Kali könne durch Krystallisation getrennt werden.

Ich habe 2 Theile (6 Ctr.) gepochten Glimmer mit 1 Theil (3 Ctr.) schwefelsaurem Eisenoxydul geglüht, wobei ich Sorge trug, dass die Masse nicht schmolz, sondern blos zusammensinterte. Beim Auskochen dieser Masse mit Wasser erhielt ich eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, die beim Sättigen durch Säuren Thonerde fallen liess, aber keine Spur von Metall und nur den geringsten Theil des im Glimmer enthaltenen Lithions enthielt. Wenn ich die neutralisirte Flüssigkeit, nachdem sie mehr concentrirt war, mit Spiritus vermischte, so dass dieser ungefähr die Stärke des Branntweins erhielt, fiel ein Salz nieder, das jedoch nicht reines schwefelsaures Kali, sondern auch noch Lithion enthielt. Umgekehrt war auch in der Flüssigkeit neben schwefelsaurem Lithion und *Chorlithium* (!) noch viel schwefelsaures Kali enthalten. Beim Abdampfen derselben schied sich ein Salz in undeutlichen Krystallen aus, welches nach einer oberflächlich angestellten Analyse Lithion und Kali in solchen Verhältnissen enthielt, dass man es für ein Doppelsalz aus gleichen Atomen ansehen könnte.

*) Dies. Journ Bd. V. S. 321.

Aus der ausgekochten Masse liess sich durch Schwefelsäure noch eine bedeutende Quantität schwefelsaures Kali und Lithion (mit Eisen) ausziehen.

Es scheint demnach beim Glühen der Masse die Schwefelsäure aus dem Eisenvitriol zum grossen Theil zu entweichen, ohne dass sie auf den Glimmer wirkt, und durch Bildung von kieselsaurem Eisen ein Theil der alkalischen Basen in Freiheit gesetzt zu werden, in denen sich beim Behandeln mit Wasser die Thonerde löst, deren Gegenwart sonst wohl auch nicht erklärlich wäre. Auffallend war es mir, dass, da sich doch schwefelsaure Salze gebildet hatten, noch Chlorverbindungen vorhanden waren.

Vielleicht wäre die Behandlung des Glimmers mit doppeltschwefelsaurem Kali der mit Eisenvitriol vorzuziehen, weil jenes schmilzt und somit wahrscheinlich eine vollkommenere Einwirkung der Schwefelsäure auf das Mineral gestattet.

XLVI.

Ueber das Chlor-Chondrin.

Von

G. D. Schröder.

(*Scheikund. Onderzoek., I. Deel. 3. Stuk.* 1842. *S.* 269—73.)

Die Einwirkung des Chlors auf den Leim und die dabei gebildete Verbindung bietet ein Mittel dar zur Bestimmung des Atomgewichtes des Leims. Es war also wichtig, zu untersuchen, ob das Chondrin eine ähnliche Verbindung mit der chlorigen Säure bildet wie der Leim.

Es wurde deswegen ganz durchscheinender und farbloser Rippenknorpelleim von Kühen in destillirtem Wasser aufgelöst und einem Strome von Chlorgas ausgesetzt. Es bildete sich eine ansehnliche Menge eines weissen Niederschlages, welcher nicht zu Boden sank und in der Flüssigkeit vertheilt blieb.

Auch sammelte sich das Präcipitat nicht wie eine Schaumlage auf der Oberfläche an, wie diess bei dem Leim der Fall ist. Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt und mit destillirtem Wasser ausgespült. Bei dem Trocknen an der Luft nahm die Substanz eine seegrüne Farbe an und ward hart. Sie wurde

hierauf bei 120°C. getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
C =	46,11	32	45,96
H =	6,09	52	6,09
N =	13,71	8	13,30
O =	26,88	14	26,31
Cl =	7,21	2	8,32.

Diese Analyse bestätigt durchaus die Formel des Chondrins, welche vom Prof. Mulder aufgestellt worden ist*). Dieselbe lehrt, dass Chondrin vom Chlor nicht zersetzt wird, sondern demselben Widerstand leistet; dass Chondrin keine chlorige, durch Wasserzersetzung gebildete Säure mit sich vereinigt und also hierin von der Gallerte ganz und gar abweicht. Das Letztere ist besonders merkwürdig. In einiger Hinsicht kommen die Gallerte und das Chondrin mit einander überein, so dass man sie beide als Leimsorten betrachtet. Aus der Einwirkung nun des Chlors auf Gallerte und Chondrin folgt, dass beide zu verschiedenen Reihen thierischer Substanzen gehören und nicht unter demselben Namen des Leimartigen begriffen werden müssten.

Während also die Gallerte Cl_2O_3 mit sich verbindet, nimmt das Chondrin nur Cl_2 auf.

Es war nöthig, auf's Neue eine Elementaranalyse des Chondrins zu unternehmen, da Dr. Scheerer mehr Wasserstoff als Prof. Mulder erhalten hat**) und die kleinsten Differenzen in diesen Analysen vom grössten Einfluss auf die Formel selbst sind. Prof. Liebig hat für das Chondrin angenommen:

C_{48}	=	50,75
H_{80}	=	6,90
N_{12}	=	14,69
O_{20}	=	27,66
		100,00.

Scheerer hatte sein Chondrin bei 100°C. in einem Wasserbade getrocknet. Der Wasserstoffgehalt musste also nothwendig zu gross gefunden werden; 0,427 Chondrin, nachdem sie in einem

*) *Bulletin* 1838. *p.* 78.

**) *Scheikund. Onderzoekingen, Stuk I. S.* 68.

solchen Wasserbade 7 Stunden lang getrocknet waren und nicht mehr an Gewicht abnahmen, verloren darauf, als sie einem trocknen Luftstrom bei 120°C. ausgesetzt wurden, noch 0,010 an Gewicht. Die unten angeführte Analyse ist von mir ausgeführt worden mit Hülfe eines Gemenges von Kupferoxyd und Bleioxyd (um den Schwefel zurückzuhalten) und mit chlorsaurem Kali, hinten in der Verbrennungsröhre; die Kalilösung war zuvor mit Sauerstoff gesättigt worden und das Chondrin mit Alkohol ausgezogen.

0,188 Gr. verbrannt, gaben 0,016 Asche.

	Gefunden.	At.	Berechnet.
C =	49,57	32	49,93
H =	6,61	52	6,61.

Diese Analyse stimmt nicht überein mit der berechneten procentischen Zusammensetzung des Chondrins, also auch nicht mit der vom Prof. Mulder aufgestellten Formel. Ich kam hierdurch auf den Gedanken, dass vielleicht ein Theil Kohlensäure bei der Analyse sich mit den Basen der Asche verbunden habe und diess die Ursache sein möchte, dass ich zu wenig Kohlensäure bekommen hatte. Ich untersuchte deswegen die Asche auf ihren Gehalt an Kohlensäure.

0,039 Asche des Chondrins wurden mit kohlensaurem Ammoniak gelinde erhitzt, um die möglicher Weise anwesenden Basen mit Kohlensäure zu sättigen. Die Asche nahm hierdurch nicht an Gewicht zu; hierauf wurde sie mit Schwefelsäure zersetzt, wobei man deutlich die Entwickelung der Kohlensäure beobachten konnte; geglüht und darauf gewogen, hatte sie 0,005 an Gewicht zugenommen. Also wurde die folgende Berechnung gemacht:

Atomgew. v. SO_3 — Atomgew. v. CO_2: Atomgew. v. CO_2 = 5: x

oder 225: 276 = 5: x,

x = 6.

In 0,039 Asche waren also bei der Analyse 0,006 CO_2, oder in 0,028 Asche, d. h. bei unserer Analyse, 0,004 zurückgeblieben. Diese 0,004 CO_2 zu der erhaltenen Menge zugezählt und hiernach berechnet, findet man:

	Gef.	At.	Ber.
C =	49,93	32	49,93
H =	6,61	52	6,61.

Diese Analyse beweist nun vollkommen die Richtigkeit der vom Prof. Mulder angenommenen Formel des Chondrins. Es ist zufällig, dass Analyse und Berechnung so völlig dasselbe Resultat gegeben haben, aber ich kann nichts Anderes anführen, als wie es wirklich gefunden worden ist.

In dem *Journal de Pharmacie, Août* 1841. p. 497 findet sich eine von Vogel angestellte Analyse mitgetheilt, welche gegeben hat:

C	=	48,97
H	=	6,53
N	=	14,55
O	=	29,63
S	=	0,32
		100,00.

In dieser ist also der Kohlenstoffgehalt zu niedrig gefunden worden.

XLVII.

Ueber die Eigenschaft des Cyankaliums und des Cyaneisenkaliums, die Metalle aufzulösen.

Vom

Fürsten **Pierre Bagration.**

(*Bullet. de l'Acad. imp. des scienc. de St. Pétersb.* 1843. *T. II. p.* 136.)

Bei meinen galvanoplastischen Versuchen habe ich Gelegenheit gehabt, zu bemerken, dass das metallische Gold sich in dem nach der von Liebig angegebenen Methode bereiteten Cyankalium auflöst. Ein inwendig vergoldetes Gefäss, welches eine gesättigte Auflösung dieses Salzes enthielt, war nach Verlauf von 8 Tagen auf seiner ganzen Oberfläche angefressen. Diese Beobachtung veranlasste bei mir den Glauben, dass man die Auflöslichkeit des Goldes vermehren könne, wenn man dieses Metall in dem Zustande der äussersten Zertheilung anwendete. Ich bediente mich deswegen des Goldpulvers, welches aus einer Auflösung von Goldchlorür durch schwefelsaures Eisen niedergeschlagen ward. Dieses Pulver wurde gut gewaschen, mit einer Auflösung von Cyankalium vermengt und das Ganze der Wirkung

des volta'schen Stromes unterworfen, um auf diese Weise die Gegenwart des Goldes in der Auflösung nachzuweisen. Das elektromotorische Plattenpaar stand in Verbindung mit einer Daniell'schen Batterie mittelst einer Anode von Platina. In Folge einer zu reichlichen Entwickelung von Wasserstoffgas am negativen Pole war ich genöthigt, die Oberfläche der Anode zu vermindern. Nachdem der Strom auf diese Art geschwächt worden war, begann das Gold bald, sich auf der Kupferlamelle, welche die Function der Kathode versah, abzusetzen, und nach Verlauf von 2 bis 3 Stunden war diese Lamelle mit einer Goldschicht bedeckt. Die filtrirte Auflösung gab dieselben Resultate. Es ist also bewiesen, dass das Gold bei dieser Operation sich chemisch hat auflösen müssen, und zwar ohne Einwirkung des galvanischen Stromes, da als Anode Platina und nicht Gold angewandt wurde.

Fernere Versuche haben mir gezeigt, dass die Wärme ganz besonders die Auflösung begünstigt. Nach einer anhaltenden Digestion besitzt die Auflösung die Eigenschaft, das Gold sehr schnell, und selbst ohne Hülfe des galvanischen Stromes, auf der Oberfläche der in die noch heisse Flüssigkeit getauchten Kupfer- oder Silberplatte abzusetzen. Aber es tritt in diesem Falle das Unangenehme ein, dass diese Metalle ihrerseits sehr stark von dem Cyankalium angegriffen werden.

Das gelbe Eisencyankalium besitzt in dieser Hinsicht dieselben Eigenschaften wie die einfache Cyanverbindung, aber in einem unendlich geringeren Grade. Die Auflösung des Goldes durch dieses Salz geht nur sehr langsam von Statten, selbst wenn die Digestion sehr anhaltend gewesen ist. Aber auf der andern Seite greift dieses Doppelsalz auch das Kupfer und das Silber nur sehr wenig an, und aus diesem Grunde ist die Vergoldung, welche auf diese Art durch chemische Reduction des Goldes zu Wege gebracht wird, von grösserer Solidität und schönerer Farbe. Bei diesen Versuchen habe ich die von Jacobi schon gemachte Beobachtung bestätigt gefunden, nämlich, dass das Eisencyanür der Vergoldung eine lebhaftere und tiefere Farbe verleiht, als man bei Anwendung des Cyankaliums erhält.

Die Goldschicht hat hinlängliche Solidität und Dicke, um die Bearbeitung mit dem Polirstahl auszuhalten. Die auf diese Art vergoldeten Gegenstände sind selbst der Einwirkung des Glühwachses unterworfen worden, ohne irgend eine Veränderung er-

litten zu haben. Aber noch merkwürdiger ist es, dass die Operation nicht bei einer ersten, sehr dünnen Goldschicht stehen bleibt, wie diess der Fall ist bei der älteren Methode von Elkington. Ein Gegenstand von polirtem Silber, welcher in der Wärme mittelst einer Auflösung des metallischen Goldes in Cyaneisenkalium vergoldet worden ist, bedeckt sich mit einem sehr schönen matten Ueberzuge, wenn er 12 bis 15 Stunden in der erkalteten Auflösung liegen bleibt. Aus Mangel einer hinlänglich empfindlichen Wage habe ich noch nicht die Zunahme an Gewicht nachweisen können; aber es ist bekannt, dass dieser matte Anlauf nur sich bilden kann, wenn die Goldschicht einige Dicke erlangt hat. Es ist überflüssig, hinzuzufügen, dass die zu vergoldenden Gegenstände vorher wohl gereinigt sein müssen, und dass die Operation unter dem Einflusse des galvanischen Stromes schneller von Statten geht. In diesem Falle ist es wahrscheinlich, dass das Goldpulver, selbst wenn es nicht mit der Anode in Berührung steht, sich in grösserer Quantität auflöst, in Folge eines secundären Stromes, so wie Jacobi es erklärt hat in einem Nachtrage zu seiner Abhandlung: „*Sur la méthode de déterminer les constantes de la pile voltaïque.*“

Obgleich, nach den Lehrbüchern der Chemie, die Eisenoxydulsalze das Gold aus seiner Auflösung im metallischen Zustande niederschlagen und das Präcipitat keine Art von Oxydation enthält, so habe ich doch nichtsdestoweniger die Wirkung des Kaliumcyanürs auf eine metallische Goldplatte untersuchen wollen. In Folge dessen habe ich eine Platte reinen Goldes, von ungefähr 1 Quadratzoll Oberfläche, in ein Glas, welches zur Hälfte mit einer Auflösung dieses Salzes angefüllt war, hineingehängt. Nach Verlauf von ungefähr 3 Tagen war der Theil, welcher in die Flüssigkeit hineintauchte, fast gänzlich aufgelöst. Die stärkste Einwirkung hatte am obern Theile stattgehabt, wo die Flüssigkeit und die Platte in Berührung standen mit der atmosphärischen Luft. Ich darf nicht unterlassen zu bemerken, dass das Glas auf einem Wärmeapparate stand, um die Auflösung beständig bei einer Temperatur von 30° bis 40° R. zu erhalten.

Bei allen diesen Versuchen habe ich mich solcher Säuren und Salze bedient, wie man sie im Handel antrifft; jedoch glaube ich, dass die Auflöslichkeit des Goldes in diesen Substanzen ein Phänomen ist, welches sich nach den wenigen bisher über die Gold-

salze angestellten Untersuchungen nicht leicht erklären lässt. Wenn es erlaubt wäre, eine Hypothese hier aufzustellen, so könnte man zu der Annahme sich veranlasst fühlen, dass das Gold sich in diesen Auflösungen in dem Zustande eines Cyanats oder Ammoniats vorfände, da die zahlreichen Umwandlungen, welche die Cyanüre erleiden, in Berührung mit der Luft vor sich gehen.

Das Silber und das Kupfer in Form von sehr dünnen Plättchen oder Drähten lösen sich gleichfalls in diesen Salzen auf und können auf dieselbe Weise reducirt werden.

Die Chemiker führen nur eine einzige Substanz an, welche im Stande ist, das Gold aufzulösen; es ist die Salpeter-Salzsäure, oder das Königswasser. Nach der Angabe von Mitscherlich löst sich das Gold auch noch in der Selensäure auf. Meine Versuche lassen mich vermuthen, dass die Cyanwasserstoffsäure im Entstehungsmomente auch diese Eigenschaft besitze; aber gewiss ist es, dass in Zukunft die Kaliumcyanüre unter die Zahl der Auflösungsmittel des Goldes gerechnet werden müssen, und dass man sich hüten muss, bei Operationen, welche die Anwendung dieser Salze erfordern, goldene oder silberne Gefässe zu gebrauchen.

XLVIII.

Ueber das Quecksilberoxychlorür.

Von

Harald Thaulow.

(*Förhandl. vid de Skandinav. Naturf. IIIge Möte.* 1842.)

Wie bekannt, bildet sich unterchlorige Säure, wenn man Quecksilberoxyd, welches mit Wasser angerührt ist, in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche bringt. Das Chlor nämlich decomponirt das Quecksilberoxyd, bildet unterchlorige Säure, welche vom Wasser absorbirt wird, und einen amorphen, weissen, in Wasser unauflöslichen Körper, welcher eine Verbindung ist von Quecksilberoxyd mit Quecksilberchlorid.

Aber wenn man nach dieser Methode operirt, so ist die Ausbeute nur sehr unbedeutend, weil man das Chlor im ungebundenen

gasförmigen Zustande anwendet. Es schien mir deshalb nicht unzweckmässig, anstatt dieser allgemeinen Bereitungsart das Chlorhydrat zur Präparation zu verwenden. Ein in dieser Hinsicht angestellter Versuch — in Betreff dessen es kaum nöthig sein wird, zu bemerken, dass das Quecksilberoxyd, ehe beide Substanzen mit einander vermischt wurden, bis zur Temperatur des Chlorhydrats war abgekühlt worden — gab auch ein durchaus glückliches Resultat hinsichtlich der Oxydation des Chlors; nur trat der merkwürdige Umstand ein, dass, statt des weissen amorphen Quecksilberoxychlorids, sich eine schöne schwarze und augenscheinlich krystallinische Verbindung bildete, welche, unter der Loupe betrachtet, sich als bestehend erwies aus kleinen glänzenden Flittern, gleich dem pulverisirten Eisenglanz, und welche sich bei der Erhitzung in einer Glasröhre in reines Quecksilberchlorür, metallisches Quecksilber und Sauerstoff zerlegte*).

Bei der Analyse wurde für diese schwarze Verbindung folgende Zusammensetzung gefunden:

Chlor	7,68
Quecksilber	88,79
Sauerstoff	3,53
	100,00,

woraus folgende Formel sich ergiebt:

$$4\,HgO + Hg_2Cl_2.$$

Ehe ich die Analyse angestellt hatte, vermuthete ich, dass die erhaltene schwarze Verbindung eine isomerische Modification sei von dem gewöhnlichen Oxychlorid. Um zu erfahren, auf welche Weise eine *mechanische* Mischung von Quecksilberoxyd und Chlorid sich bei der Einwirkung der Wärme verhielte, wurde eine solche Mengung nach gleichem Atomverhältniss vorgenommen und in einer Glasröhre erhitzt. Noch bevor ein Sublimat sich gebildet hatte, war die hellrothe Farbe der Mischung in eine dunkelbraune verwandelt, aber das später sich bildende Sublimat war unverändertes Chlorid, ohne die geringste Spur von Chlorür. Merkwürdig ist es, dass die letztgenannte Mischung, sogar ohne

*) Merkwürdig ist, dass die ältere Benennung für Quecksilberchlorür Calomel ist (καλός, μέλας, schön schwarz), ein Name, der vermuthlich deswegen der weissen Verbindung gegeben worden ist, weil dieselbe wahrscheinlich zuerst aus einem schönen schwarzen Körper dargestellt wurde. Vergl. Kraus's Nachtrag z. d. krit.-etymol. med. Lex. S. 53.

Erwärmung, allein, wenn dieselbe eine Zeitlang der atmosphärischen Luft ausgesetzt ist, durch ihre ganze Masse hindurch dieselbe dunkelbraune Farbe annimmt, welche sich zeigt bei der sogleich vorgenommenen Erhitzung der eben vorher bereiteten Mischung.

Das oben beschriebene Oxychlorür ist ebenfalls dargestellt worden vom Herrn *Examinatus medicinae* Koht im chemischen Universitätslaboratorium, durch Präcipitation des Quecksilberchlorids mittelst kaustischen Natrons und einiges Hinstehen der Mischung.

Eine Frage, welche hinsichtlich der Bildung des Quecksilberchlorürs aufgeworfen werden kann, ist die, ob nicht bei dieser Darstellung desselben auch eine andere Oxydationsstufe des Chlors sich bilde als die unterchlorige Säure. Ich bin nicht im Stande, diese Frage zu beantworten, obgleich das erhaltene Präparat alle Eigenschaften der unterchlorigen Säure hatte. Man giebt an, dass das auf die gewöhnliche Weise dargestellte Quecksilberoxychlorid seiner Zusammensetzung nach verschieden sein könne, während die unterchlorige Säure immer sich unverändert gleich bleibt; so kann man sich auch wohl denken, dass das Quecksilberchlorür sich bilden kann, ohne eine Veränderung in der Oxydation des Chlors nothwendig zu bedingen. Um die zur Bildung der unterchlorigen Säure nothwendige Sauerstoffmenge zu erhalten, braucht man nur ein willkührliches Multiplum von Quecksilberoxyd sich zu denken.

XLIX.

Analyse einer Legirung von Zinn und Antimon.

Von

Chevallier u. **Lassaigne.**

(*Journ. de chim. méd.* 1844. *Janv. p.* 13.)

Wir behandelten die Legirung von Zinn und Antimon, welche ungefähr 8—12 Proc. des letztern enthielt, mit Chlorwasserstoffsäure und erwarteten, dass sich ein grosser Theil des Antimons als Antimonwasserstoff entwickeln würde, und entzündeten das sich entbindende Gas, um die Antimonflecken zu erhalten. Diese

erschienen aber nur ungemein schwach, vielmehr hatte sich das Antimon in Gestalt eines schwarzen Pulvers auf dem Boden des Gefässes angesammelt, und zwar in der Menge ungefähr, in welcher es in der Legirung enthalten war.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf diese Legirung wandelt sie in ein Gemenge von Zinnoxyd und antimoniger Säure um, von gelblich-weisser Farbe, welches beim Trocknen grünlich wird. Bis zum Glühen erhitzt, wird es ziemlich braun, oft fast schwarz. Ein Theil davon wurde reducirt und mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht. Das sich entwickelnde Gas gab grosse schwarze Antimonflecken. Unter diesen Umständen können kleine Mengen Antimonoxyd, dem Zinnoxyd beigemischt, leicht erkannt werden. Dieses einfache Mittel wird angewandt werden können, um in dem in Salpetersäure unlöslichen Rückstande die Gegenwart des Antimons zu entdecken.

Bei der Analyse, um das Verhältniss des Antimons zum Zinn zu finden, haben wir uns des Verfahrens von Gay-Lussac und Chaudet bedient, und zwar mit sehr gutem Erfolge, nämlich die Legirung mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, der nach und nach Salpetersäure zugesetzt wird, und sodann die Lösung durch einen Zinnstab zu fällen.

Die Zusammensetzung des *Métal argentin*, einer Composition von einiger Hämmerbarkeit und schwachem Klange, spec. Gew. 7,230, fanden wir:

Zinn	85,44
Antimon	14,50
Blei	0,06
Spuren von Eisen und Kupfer	—
	100,00.

Ein alter (sogenannter) zinnerner Löffel, dessen spec. Gew. 8,799 war, bestand aus:

Zinn . . .	48,07
Antimon . .	3,60
Blei	48,30
Kupfer . . .	0,03
Spuren von Eisen	—
	100,00.

L.

Reaction auf Strychnin.

Herr Eugène Marchand, Apotheker zu Fécamp, giebt eine sehr empfindliche Reaction auf Strychnin an (*Journ. de Chim. méd.* 1844. *Janv. p.* 15), welche darin besteht, dass man eine sehr kleine Quantität desselben mit einigen Tropfen Schwefelsäure reibt, welche man mit circa $\frac{1}{100}$ Salpetersäure vermischt hat. Zu der Auflösung setzt man etwas braunes Bleisuperoxyd. Augenblicklich erscheint eine tiefe blaue Farbe, welche sehr bald in Violett übergeht und nach und nach in Roth, bis sie endlich nach mehreren Stunden gelb erscheint. In einer Auflösung soll noch 0,00005 Gr. Strychnin hierdurch zu entdecken sein. Wir haben diese Reaction geprüft und sie bei Anwendung von reinem Strychnin sehr schön und deutlich gefunden, selbst wenn die Quantität des Alkaloïds sehr unbedeutend war. Bei einer Mischung von 12 Gr. Milch und $\frac{1}{2}$ Milligr. Strychnin wurde in der von dem coagulirten Käse abfiltrirten Flüssigkeit durch Bleisuperoxyd eine deutlich rothe Färbung herbeigeführt, welche anfangs einen Stich in's Violette hatte. Diese Reaction scheint die Aufmerksamkeit der gerichtlichen Mediciner zu verdienen.

Die Leser erinnern sich einer Notiz des Hrn. Dr. Fuss, dies. Journ. Bd. XIX. 510, worin derselbe die Vermuthung ausspricht, dass das Brucin kein eigenthümliches Alkaloïd, sondern eine Verbindung von Strychnin mit einem Harze sein möge. Wir haben die oben angeführte Reaction auf die von Hrn. Dr. Fuss der Red. übersandten Präparate angewandt und dabei gefunden, dass das von ihm dargestellte angebliche künstliche Brucin die Strychninreaction sehr deutlich zeigt, während reines salpetersaures Brucin, welches der Eine von uns der Güte des Hrn. Prof. Liebig verdankt, durchaus keine violette Färbung mit der salpetersäurehaltigen Schwefelsäure und Bleisuperoxyd giebt. Bemerken wollen wir noch, dass es zweckmässig ist, die Schwefelsäure nicht völlig concentrirt, sondern mit etwa $\frac{1}{4}$ Wasser verdünnt anzuwenden.

E. u. *Md.*

LI.

Darstellung von Stickstoff.

Hr. E. Marchand wendet hierzu die Einwirkung des wässerigen Ammoniaks auf eine Chlorkalklösung an. Man hat schon früher die Einwirkung des festen Salmiaks (in Stücken) auf Chlorkalklösung hierzu benutzt. Die Methode von Soubeiran, Salpeter und Salmiak innig zu mischen und zu erhitzen, fand ich nicht ganz zweckmässig. Es entwickelt sich leicht salpetrige Säure.

Md.

LII.

Darstellung der Kohlensäure und des oxydirten Stickgases, Stickstoffoxyduls, im *starren* Zustande,

durch

***Johann Natterer** in Wien.*

(Briefliche Mittheilung von Prof. Pleischl.)

In der Darstellung der Kohlensäure im *starren* Zustande ist eine neue Epoche eingetreten, und Niemand darf mehr fürchten, bei ihrer Darstellung durch schreckliche Verstümmelung, wie Hervy, getödtet zu werden. Der Thilorier'sche Apparat hatte den grossen Fehler, dass er aus Gusseisen angefertigt wurde, was ich gleich anfangs an ihm tadelte und behauptete, er müsse aus zähem Schmiedeeisen hergestellt werden. Er ist aber jetzt ganz überflüssig geworden, denn Hr. Johann Natterer, ein talentvoller junger Mann, der im vorigen Jahre einer meiner ausgezeichnetsten Zuhörer war, hatte den sehr glücklichen Gedanken, die Flasche einer Windbüchse als Compressionsapparat anzuwenden, um darin die Kohlensäure in den flüssigen Zustand zu versetzen, damit sie beim Ausströmen erstarre. Dieser Voraussetzung entsprach der Erfolg vollkommen, und man ist durch Natterer's Methode im Stande, eine grössere Menge starrer Kohlensäure ohne die geringste Gefahr für die Gesundheit darzustellen.

Da es ein sehr interessanter Versuch ist, die Kohlensäure — die sich bei der Gährung des Weinmostes und der Bierwürze

luftig entwickelt und im Keller verbreitet und schon manches Menschenleben als Opfer der Unvorsichtigkeit forderte, die Kohlensäure, die in manchen Gegenden dem Schoosse der Erde entströmt, z. B. in der *Grotta del Cane*, die in Mineralwässern zur Herstellung unserer zerrütteten Gesundheit so mächtig mit beiträgt, die im Champagner unter heftigem Knall den Pfropf an die Decke schleudert und mit Aufschäumen entweicht — diese Kohlensäure *starr* zu erblicken und auf der Hand herumzutragen, so hielt ich am 11. März vor einer sehr zahlreichen Versammlung angesehener und mitunter hochgestellter Personen eine öffentliche Vorlesung. Die dargestellte *starre* Kohlensäure war blendend weiss, wie der reinste frisch gefallene Schnee, konnte in der flachen Hand, wo die Haut etwas weniger empfindlich ist, kurze Zeit ohne schmerzhafte Empfindung erhalten werden, man fühlte blos starke Kälte; aber zwischen den Fingerspitzen, vollends wenn man etwas drückte, fühlte man ein Brennen, fast wie von glühendem Eisen, und bei längerer Berührung würden Blasen entstehen; sie ging aus dem starren, ohne vorher erst flüssig zu werden, gleich in den luftigen Zustand über.

Um zu zeigen, dass der starre Körper wirklich nichts Anderes sei als Kohlensäure, wurde ein Stückchen davon in ein hohes Cylinderglas, in dem vorher ein angezündetes Kerzchen ruhig fortbrannte, gelegt, nach kurzer Zeit das Kerzchen wieder hineingetaucht, welches jetzt aber erlosch, als es kaum einige Linien tief eingesenkt wurde. Befeuchtetes blaues Lakmuspapier wurde schwach geröthet und klares Kalkwasser schnell getrübt.

Die starre Kohlensäure wurde gleich wieder als Kälte erzeugendes Mittel benutzt, indem sie, mit etwas Schwefeläther benetzt, eine grosse Menge Quecksilber zum Gefrieren brachte, welches, auf einen ebenfalls erkalteten Ambos gelegt, beim Hämmern einen dumpfen Ton gab, ähnlich wie Blei. Ein Weingeistthermometer sank fast bis auf — 80° herab.

Natterer hat auch bereits das *oxydirte Stickgas*, das *Stickstoffoxydul*, in den *starren* Zustand versetzt. Zur Verdichtung der Kohlensäure in den tropfbar flüssigen Zustand ist der Druck von ungefähr 36 Atmosphären erforderlich, das Stickstoffoxydul erfordert aber hierzu den Druck von ungefähr 50 Atmosphären. Das Nähere wird Natterer seiner Zeit veröffentlichen.

LIII.

Ueber einige neue milchsaure Salze.

Von

S. H. Lepage, *Prof. zu Gisors.*

(*Journ. de Chim. méd.* 1844. *Janvier, pag.* 8.)

— — 1. *Milchsaures Aethyloxyd.* Wenn man zwei Theile gepulverten und getrockneten milchsauren Kalk, zwei Theile rectificirten Alkohol und anderthalb Theile Schwefelsäure von 66° (concentrirte englische Schwefelsäure) destillirt und die Operation unterbricht, wenn sich die Masse anfängt zu bräunen, das Destillat mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium zusammenbringt, nach 24 Stunden von diesem abgiesst und einer neuen Destillation unterwirft, so erhält man die Verbindung rein, welche folgende Eigenschaften besitzt: Der Aether ist durchsichtig, farblos, von rumähnlichem Geruch; bei 9° C. von 0,866 spec. Gew.; unter 28″ 6‴ Pression kocht er bei 77° C. Er reagirt neutral auf Lakmuspapier; ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Eine kleine Quantität davon, in einer lufthaltigen Flasche länger als einen Monat aufbewahrt, blieb völlig neutral. — Die kaustischen Alkalien zersetzen den Aether in Milchsäure und Alkohol; sehr deutlich ist diese Erscheinung bei dem Kalk. Es genügt, die Flüssigkeit mit etwas Kalkhydrat in einer verschlossenen Flasche zu schütteln; am andern Tage hat sie sich in eine weisse, gelatinöse Masse verwandelt, welche der gallertartigen Kieselsäure oder Thonerde gleicht. Im Wasserbade wird sie flüssig und liefert, filtrirt und abgedampft, krystallisirten milchsauren Kalk. — Uebrigens erhält man durch die Aetherification nicht alle Milchsäure, welche in dem Kalksalze enthalten war, als Aether wieder; eine kleine Quantität bleibt frei*).

2. *Milchsaures Methyloxyd.* Dieses zu erhalten, gelang auf diesem Wege nicht, wenn man statt Weingeist Holzgeist anwandte. Das Destillat besteht immer nur aus Holzgeist selbst.

---

*) Es ist zu bedauern, dass Hr. Lepage die Zusammensetzung des milchsauren Aethers nicht untersucht hat, indem dieselbe zwar wahrscheinlich durch $C_6 H_{10} O_5 + C_4 H_{10} O$ ausgedrückt wird, aber möglicher Weise auch durch $C_6 H_8 O_4 + C_4 H_{10} O$ repräsentirt werden könnte. Md.

Dennoch ist es wahrscheinlich, dass der milchsaure Holzäther existire.

3. *Milchsaures Cadmiumoxyd.* Dieses Salz erhält man durch Sättigung freier Milchsäure durch frisch gefälltes Cadmiumoxydhydrat, oder kohlensaures Cadmiumoxyd. Hat man die Flüssigkeit in einem Kolben bis auf 70 — 80° C. erhitzt, so geht die Reaction viel schneller vor sich. Die gesättigte Flüssigkeit filtrirt und verdampft man bei sehr gelinder Wärme, bis zum Erscheinen einer weissen Salzhaut. Beim Erkalten setzt sich eine schwammige, durch kleine Nadeln gebildete Masse ab, welche, von der Mutterlauge getrennt, auf Fliesspapier von der Feuchtigkeit befreit wird. Man kann auch schwefelsaures Cadmiumoxyd durch milchsauren Kalk zersetzen, indem man ungefähr 20 Th. milchsauren Kalk auf 15 Th. krystallisirtes schwefelsaures Cadmiumoxyd nimmt. Die Reaction wird kochend ausgeführt.

Das milchsaure Cadmiumoxyd ist ein weisses, in kleinen Nadeln krystallisirtes Salz, löslich in 8 — 9 Th. kalten und 4 Th. kochenden Wassers; es ist unlöslich in Alkohol.

Das Salz zeigt bei seiner Krystallisation eine eigenthümliche Erscheinung, welche jedoch nicht ohne Beispiel ist. Seine bei der Siedehitze gesättigte Auflösung krystallisirt nicht beim Erkalten, selbst nicht nach achttägiger Ruhe. Man muss die Flüssigkeit von Neuem der Hitze aussetzen, bis zum Erscheinen der Krystallhaut, ohne dass das Sieden eintritt. Jetzt erstarrt beim Erkalten die ganze Masse.

Um zu entdecken, ob milchsaure Kalkerde dem Cadmiumsalze beigemischt ist, entfernt man das Metalloxyd durch Schwefelwasserstoff und prüft die Flüssigkeit nun durch Oxalsäure.

4. *Milchsaures Antimonoxyd.* Milchsäure löst das Antimonoxyd in der Kälte nur in sehr geringer Menge auf, ohne sich damit zu sättigen. Die eben so starken elektro-negativen als basischen Eigenschaften des Antimonoxyds machen es wenig geeignet, sich mit der vegetabilischen Säure zu vereinigen. Auch mit Essigsäure konnte ich weder in der Kälte noch Wärme eine Verbindung des Antimonoxyds hervorbringen.

LIV.

Ueber eine Erscheinung, welche die Seifenblasen darbieten, wenn sie auf Kohlensäuregas schwimmen.

Auszug aus zwei Briefen

vom

Prof. **Marianini.**

(*Annales de Chim. et de Phys. November* 1843.)

Um die grosse Verschiedenheit der Dichtigkeit, welche zwischen der atmosphärischen Luft und dem Kohlensäuregase besteht, zu zeigen, macht man in der Physik seit langer Zeit folgendes Experiment: Man lässt eine mit ausgeathmeter Luft aufgeblasene Seifenblase in ein weites, gegen zwei Drittel mit Kohlensäuregas angefülltes Glasgefäss fallen, dessen oberes Drittel atmosphärische Luft enthält; die Blase senkt sich, bis sie die Oberfläche des Kohlensäuregases erreicht, und bleibt nach einigen Schwankungen darauf schweben. Bei aufmerksamer Beobachtung dieser Erscheinung habe ich eine sehr sonderbare Thatsache bemerken können; nach zwanzig Secunden bläht sich die Blase, welche nach den Schwingungen des ersten Augenblicks in Gleichgewicht war und fast unbeweglich auf dem Kohlensäuregase schwamm, nach und nach auf und erweitert sich allmählig, bis sie wenigstens das Doppelte ihres ursprünglichen Volumens erreicht hat. Das Bemerkenswertheste hierbei ist aber, dass, sowie das Volumen der Blase zunimmt, sie sich immer mehr in das Gas hineinsenkt, und wenn sie völlig eingetaucht ist, so geht die Vergrösserung des Volumens schneller, die Blase sinkt fortwährend, indem sie sich ausdehnt, und die lebhaften Farben, welche auf ihrer Oberfläche glänzen, beweisen, dass sie immer dünner und dünner wird; endlich kommt sie auf den Boden des Gefässes, berührt ihn und verschwindet.

Es schien mir, dass diese Erscheinung einer Art Gasendosmose zugeschrieben werden müsse, das heisst, dass das Kohlensäuregas durch die dünne Hülle der Blase in dieselbe eindringt, sie aufbläht, erweitert und ihr Gewicht vermehrt.

Seit der ersten Beobachtung dieser merkwürdigen Erscheinung habe ich versucht, sie unter verschiedenen Umständen zu studiren, und ich gebe hier das Resultat meiner ferneren Untersuchungen.

Ich habe Seifenblasen mit verschiedenen Gasen aufgeblasen: die einen mit atmosphärischer Luft, andere mit reinem Sauerstoffgase oder auch mit Stickstoffgas, andere endlich mit Gemengen von einem dieser letzteren Gase mit ungefähr einem Zehntel des Volumens Wasserstoffgas. Alle diese Blasen, nachdem sie längere oder kürzere Zeit auf dem Kohlensäuregase geschwebt hatten, zeigten dieselben Erscheinungen wie die angegebenen.

Unter allen diesen so mit Gasgemengen erfüllten Blasen fanden sich einige von einem Gewichte, welches sie ungefähr 1,50 M. über dem Boden im Gleichgewichte hielt, obwohl sie alsdann nicht auf dem Kohlensäuregase ruhten. Diese Blasen haben mir niemals eine Vergrösserung ihres Volumens gezeigt; ich habe nur bemerkt, dass sie vor dem Zerplatzen etwas stiegen.

Als der das Kohlensäuregas enthaltende Cylinder eine Höhe von ungefähr 60 Cent. hatte, zerplatzten die Blasen, welche einen langen Weg bei ihrem Herabsinken zu durchlaufen hatten, fast immer, ehe sie den Boden berührten; mit Hülfe dieses Umstandes konnte ich bemerken, dass das Gas comprimirt ist, wie dünn auch die Hülle der Blasen sein mag und von welcher Art das in ihnen enthaltene Gas ist; denn ich habe gesehen, dass die Blase bei ihrem Zerspringen eine Menge kleiner Tröpfchen umherwarf, welche die Wände des Gefässes benetzten, eine Erscheinung, welche nur vermöge der Elasticität des in der Blase comprimirten Gases stattfinden konnte.

LV.

Ueber einen Obsidian aus Indien, welcher beim Durchsägen mit Detonation zersprang.

Von

A. Damour.

(*Compt. rend.* No. 1. 2. *Janv.* 1844.)

Dieser Stein, von fast sphäroïdischer Form und einem Durchmesser von ungefähr 0,06 M., war mir von dem Herrn Bévalet, Naturalisten zu Paris, unter dem Namen eines Obsidians aus Indien überliefert worden. Da ich die innere Structur desselben ken-

nen zu lernen wünschte, so trug ich einem Steinschleifer, dem Herrn Puech, auf, ihn in zwei möglichst gleich grosse Stücke zu zerschneiden. Diese Arbeit war schon ziemlich weit vorwärts geschritten und der Stein ringsum fast bis zu zwei Drittel seines Durchmessers durchgesägt, als sich ein zischender Laut hören liess, dem sogleich eine starke Detonation folgte. Die eine Hälfte, welche in dem Kitte befestigt war, blieb unversehrt, während die andere freie Hälfte sich bei der Explosion in zahlreiche Stücke zertheilte, welche mit Heftigkeit nach allen Seiten geworfen wurden. Ich habe geglaubt, hier den Bericht des Arbeiters beifügen zu müssen, da derselbe interessante Details über dieses Ereigniss und über die Structur des Steines giebt.

Die grössten Fragmente zeigten einen glasartigen und etwas strahligen Bruch; die Structur war nach dem Ausspruch des Herrn Puech analog der des *Pyrite blanche*.

Dieser in seiner Masse ziemlich compacte Stein zeigt nur gegen die Mitte hin mehrere sphäroïdische Höhlungen von der Grösse einer Erbse. Es ist wahrscheinlich, dass der nicht zertrümmerte Theil noch einige ähnliche Löcher enthält.

Beim ersten Anblick hat diese Substanz mit dem Bouteillenglase viele Aehnlichkeit; ihre äussere Oberfläche ist wie mit kleinen blasenförmigen Löchern besetzt. In Masse gesehen, ist sie schwarz, aber die dünnen Splitter sind durchscheinend und von tief olivengrüner Farbe. Das Pulver ist graulich-weiss. Das Fossil, besonders nahe der Oberfläche, ist sehr hart, es ritzt das Glas und selbst zuweilen den krystallisirten Quarz.

Das specifische Gewicht dieses Obsidians habe ich gleich 2,47 bei einer Temperatur von 8° C. gefunden, während das des Bouteillenglases, welches ich mit ihm vergleichen wollte, 2,72 betrug.

Vor der Löthrohrflamme schmilzt er leicht, ohne sich aufzublähen und seine Farbe zu verändern, zu einem durchscheinenden Glase zusammen. In der Flamme einer einfachen Alkohollampe erhitzt, wird er an den Rändern weich, ohne völlig zu schmelzen. Das Bouteillenglas dagegen erweicht und rundet sich zu Kügelchen mit ausserordentlicher Leichtigkeit.

Mit Borax stark erhitzt, schmilzt das Fossil sehr langsam; wenn man ein wenig Salpeter hinzufügt, giebt es die Reaction des Eisens und des Mangans.

In einem Platintiegel stark geglüht, verliert es nichts an Gewicht.

Säuren, selbst concentrirt und kochend, schienen mir auf diese Substanz nicht einzuwirken.

Die Analyse, welche ich anstellte, nach dem Aufschliessen des Minerals mittelst kohlensauren Baryts bei einer hohen Temperatur, gab mir bei der Anwendung der gewöhnlichen Methoden folgende Resultate:

		Sauerstoff.
Kieselerde	0,7034	0,3654
Thonerde	0,0863	0,0403
Kalkerde	0,0456	0,0128
Eisenoxyd	0,1052	0,0239
Manganoxyd	0,0032	0,0007
Natron	0,0334	0,0085
Magnesia	0,0167	0,0064
	0,9938.	

Die Zusammensetzung dieser Substanz scheint mir sehr analog zu sein derjenigen der Obsidiane und der vulcanischen Schlacken. Die Menge der Thonerde und des Eisenoxyds einestheils, so wie die geringe Quantität an Natron anderntheils, welche dieselbe enthält, und ihre Schwerschmelzbarkeit, verglichen mit der des Glases, entfernen den Gedanken an eine möglicher Weise künstliche Bildung derselben.

Ihre physikalischen Kennzeichen und besonders ihre sphäroïdische Form scheinen mir die Meinung zu rechtfertigen, dass sie in einem elastischen Medium gebildet worden sei. Könnte man nicht annehmen, dass, nachdem sie im geschmolzenen Zustande, in Folge eines vulcanischen Ausbruches, zu einer bedeutenden Höhe emporgeschleudert worden, sie auf die Erde gefallen sei, nachdem sie schon ihren festen Zustand angenommen hatte? Ihre äussere Oberfläche hat offenbar eine bedeutende Härtung erlitten, und während diese Oberfläche schon fest und abgekühlt war, musste das Innere noch grösstentheils die Hitze bewahren, welche ihren flüssigen Zustand verursacht hatte. Als nun, in Folge des allmähligen Erkaltens, die im Innern enthaltene Masse aus dem flüssigen Zustand in den festen überging, so hat sich vielleicht die flüssige Masse zusammengezogen, unabhängig von dem äussern,

schon erhärteten Theil, und in diesem Fall hat ein leerer Raum im Innern entstehen müssen; die angeführte Erscheinung der Explosion wird dann analog sein derjenigen, welche die kleinen Glastropfen darbieten, die unter dem Namen der batavischen Thränen (*Larmes bataviques*) bekannt sind.

Ich stelle übrigens diese Erklärung nicht als ausgemacht richtig hin, und ich unterwerfe mich gern der Ansicht derjenigen, die über solche Gegenstände ein competenteres Urtheil als ich besitzen.

Bericht des Herrn Puech.

1) Der Stein wurde ziemlich stark erhitzt, um an demselben ein Schieferstück mittelst des Wasserkittes zu befestigen.

2) Derselbe wurde mit einem Smaragde geritzt, um der Eisenfeile ihren Gang zu bezeichnen.

3) Er wurde wiederum erwärmt, um ihn an einem andern Apparat mittelst desselben Kittes zu befestigen.

4) Das Durchsägen ging im Anfang sehr gut von Statten; als aber die Feile ungefähr bis zu 0,020 M. vom Umfange nach der Mitte zu gelangt war, liess sich eine Art von zischendem Geräusche hören, welchem unmittelbar eine Detonation folgte, wie sie ein schwach geladenes Feuergewehr hervorbringen konnte. Die beiden Theile trennten sich, der angekittete blieb unversehrt, während der andere freie Theil in so kleine Stücke zersprang, dass ich nur die grösseren wiederfinden konnte; und ich war sehr überrascht, zu bemerken, dass die Bruchstücke nicht denjenigen des gewöhnlichen Obsidians gleich waren, denn dieselben zogen sich alle strahlig nach dem Centrum hin, wie diess bei den nierenförmigen Massen des Schwefeleisens der Fall ist, und das Centrum selbst war mit drei grossen Höhlungen versehen, in welchen ohne Zweifel die Ursache der beobachteten Erscheinung liegt.

Literatur.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie u. Mineralogie, von Jacob Berzelius. Drei und zwanzigster Jahrg. 1. Heft. Unorgan. Chemie u. Mineralogie. Tübingen, Laupp'sche Buchh. 1843.

Handwörterbuch d. reinen u. angewandten Chemie, von Liebig, Poggendorff u. Wöhler. 2. Bd. 5. Lief. (11. Lief.) Braunschweig, bei F. Vieweg u. Sohn. 1843.

Pouillet's Lehrbuch d. Physik u. Meteorologie, v. J. Müller. Neunte u. zehnte Lieferung. Braunschweig, b. Fr. Vieweg. 1843. Elfte u. zwölfte Lief. Ebend. 1844.

Kastner, K. G. W., k. b. Hofrath und Prof. der Physik u. Chemie zu Erlangen, Handbuch der angewandten Naturlehre. 9. Lief. 8. (S. 705—800.) Stuttgart, Balz.

Kurr, J. G., Dr. der Med. u. Chir., Prof. der Naturgesch. an der polytechn. Schule zu Stuttgart, Grundzüge der ökonomisch-technischen Mineralogie. 2. Aufl. gr. 8. (XXVIII, 619 u. 4 S. o. Pag.) Mit 6 schwarzen Kupfertafeln in gr. 4. u. 1 color. in quer ½ Fol. Lpzg. 1844, Baumgärtner.

Erstes Supplement zu dem Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie von C. F. Rammelsberg, Dr. d. Phil., Privatdocent a. d. Universität zu Berlin. Berlin 1843. Verl. von C. G. Lüderitz.

Auch u. d. Titel:

Repertorium des chemischen Theils der Mineralogie etc. Erstes Heft. 1841—1843. (Von zwei zu zwei Jahren wird eine Fortsetzung des Werks erfolgen.)

Agricultur-Chemie. Von Eduard Solly jun. A. d. Englischen und zum Nutzen für Landwirthe und Gärtner als Erläuterung der Liebig'schen Theorie, von der Redact. d. Allg. Gartenzeitung in Berlin herausgegeben. Berlin 1844. Verlag d. Nauck'schen Buchh.

Beiträge zur physikalischen Chemie, von C. F. Schönbein, Prof. d. Chemie zu Basel. Basel 1844. Schweighauser'sche Buchhandl.

Versuch einer allgemeinen physiologischen Chemie, von G. J. Mulder, Prof. a. d. Universität zu Utrecht. Aus d. Holländischen von J. Moleschott. Erste Lief. Bogen 1 — 8. Heidelberg, acad. Verlagshandlung v. C. F. Winter. 1844.

Grundriss der organischen Chemie. Von Dr. F. Wöhler. Dritte umgearbeitete Auflage. Berlin, Verlag von Duncker u. Humblodt. 1844.

J. Dumas's Handbuch der angewandten Chemie. A. d. Französ. v. L. A. Buchner jun. 27. Lief. Nürnberg 1844. Bei J. L. Schrag.

LVI.

Ueber die Atomgewichte des Kupfers, des Queckſilbers und des Schwefels.

Von

***O. L. Erdmann* u. *R. F. Marchand*.**

Bei Betrachtung der Atomgewichte der einfachen Körper finden wir, dass mehrere derselben zu einander in einfachen Beziehungen stehen, und es liegt die Frage gewiss sehr nahe: ob nicht die sämmtlichen Atomgewichte durch ein allgemeines Gesetz unter einander verbunden sein möchten? In neuerer Zeit hat die Vermuthung von Prout, dass alle Atomgewichte einfacher Körper gerade Multipla des Wasserstoffäquivalentes sein könnten, dadurch wieder an Wahrscheinlichkeit gewonnen, dass sich die Atomgewichte des Kohlenstoffes, des Stickstoffes, des Sauerstoffes, des Calciums und einiger anderer Körper, bei sorgfältiger Revision derselben, wirklich fast genau als Multipla des Wasserstoffäquivalentes erwiesen haben. Indessen weichen die mit der grössten Sorgfalt bestimmten Atomgewichte vieler anderen Elemente so weit von einem einfachen Multiplum des Wasserstoffes ab, dass es ganz unzulässig sein würde, die allgemeine Gültigkeit des Prout'schen Gesetzes behaupten zu wollen. Eben so unzulässig möchte aber auch die Behauptung sein, dass nur ein Zufall dem einfachen Verhältnisse zwischen den Atomgewichten der oben genannten Elemente zu Grunde liege. Man hat das nahe Zusammentreffen einiger Atomgewichte mit einem Multiplum von dem des Wasserstoffes häufig als eine nothwendige Folge der Kleinheit des Wasserstoffäquivalentes dargestellt. Allerdings ist es verhältnissmässig klein gegen die meisten übrigen Aequivalentgewichte. Es gehören aber gerade Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff zu denjenigen Elementen, deren Atomgewichte kleiner sind als die der meisten übrigen. Dieselben Elemente sind dadurch ausgezeichnet, dass sie, nebst dem Wasserstoffe, die organischen Verbindungen bilden. Sollte es Zufall sein, dass gerade sie sich sämmtlich als Multipla des Wasserstoffes darstellen, wäh-

rend die grossen Zahlen des Bleies, des Jods, des Platins, überhaupt der meisten Metalle, nach den genauesten Bestimmungen, welche existiren, keine Multipla des Wasserstoffes sind? Ohne gegenwärtig noch auf diesen Gesichtspunct einen besonderen Werth zu legen, glauben wir doch darauf hinweisen zu dürfen, dass auch der Schwefel, dessen Atomgewicht nach unseren Versuchen dem doppelten des Sauerstoffes und demnach einem Multiplum des Wasserstoffes weit näher steht, als bisher angenommen wurde, als wesentlicher Bestandtheil der Organismen auftritt. Phosphor und Eisen möchten in gleicher Beziehung eine besondere Berücksichtigung verdienen.

Die gefundene Uebereinstimmung zwischen den Atomgewichten des Kohlenstoffes, des Stickstoffes, Sauerstoffes, Schwefels u. s. w. mit Multiplen des Wasserstoffes ist freilich nicht absolut; sie kann es nicht sein, weil eine absolute Genauigkeit der Erfahrung, des Experiments, überhaupt unmöglich ist. Und eben weil sie unmöglich ist, so wird es nothwendig, die Wahrscheinlichkeit zu Hülfe zu nehmen, wo es sich darum handelt, die durch die Erfahrung gewonnenen Resultate zur Grundlage von Gesetzen zu machen, welche mit Schärfe aussprechen, was die Erfahrung annähernd gefunden hat. Die Chemie hat sich mit dem glücklichsten Erfolge dieses Mittels bedient. So kann, um nur ein Beispiel anzuführen, das Gesetz der multiplen Proportionen durch die Erfahrung keineswegs scharf erwiesen werden, dennoch wird Niemand an der Richtigkeit desselben zweifeln. Die Erfahrung hat nur annähernd gezeigt, dass im Mangansuperoxyd zweimal so viel Sauerstoff als im Manganoxydul, in der Mangansäure dreimal so viel u. s. w. enthalten sind, eben so wie nur annähernd gefunden werden kann, dass 2 Vol. Wasserstoff sich mit 1 Vol. Sauerstoff verbinden. Da sich aber diese Annäherung an einfache Verhältnisse unzählige Male wiederholt, so schliessen wir daraus, dass ein Gesetz bestehe, welches nicht diese Annäherung an einfache Verhältnisse, sondern die wirkliche Uebereinstimmung mit denselben fordert.

Nicht anders ist es mit der Frage, welche uns gegenwärtig vorliegt. Die gefundenen Aequivalentzahlen des Wasserstoffes und der übrigen Elemente organischer Körper verhalten sich zu einander wie folgt:

$$H : O = 1 : 8{,}001$$
$$H : N = 1 : 14{,}066$$
$$H : C = 1 : 6{,}004$$
$$H : S = 1 : 16{,}005^{*}).$$

Wir wissen, dass die Abweichungen der aufgeführten Zahlen von den ganzen Zahlen 8, 6, 14, 16 ausserhalb der Grenzen der Sicherheit liegen, auf welche unsere Experimente beschränkt sind. Nichts kann uns deshalb hindern, die ganze Zahl, welche in dem einen Versuche, woraus obige Zahlen abgeleitet worden, um etwas überschritten, in dem andern nicht völlig erreicht wird, statt der von einem dieser Versuche unmittelbar gegebenen oder der aus einem Mittel mehrerer derselben erhaltenen Zahl anzuwenden, so lange nicht die Abweichung der einfachen Zahl von der unmittelbar gefundenen die Grenze des wahrscheinlichen Fehlers der Beobachtung übersteigt. Diese Grenze selbst ist leider zur Zeit noch eine weit engere, als man nach der Anzahl von Decimalstellen schliessen möchte, mit welchen die angenommenen Atomzahlen gewöhnlich versehen sind. Die Versuche, auf welche sich die Bestimmung der Atomgewichte gründet, deren man sich gegenwärtig allgemein bedient, sind nicht von durchaus gleichem Werthe. Mehrere derselben gehören einer Zeit an, in welcher die Wissenschaft noch ziemlich fern von ihrer gegenwärtigen Ausbildung war, und wir können die Methoden, nach welchen diese ausgeführt sind, gegenwärtig nicht mehr für hinreichend genau anerkennen. Einige der angenommenen Atomgewichte gründen sich ferner auf die Ergebnisse von Versuchen, die unter einander nicht genau genug übereinstimmen. Glücklicherweise ist zwar die Mehrzahl der Atomgewichte von Berzelius mit der Genauigkeit bestimmt worden, welche alle Arbeiten dieses Meisters charakterisirt, aber Berzelius selbst verdanken wir den grössten Theil der Fortschritte der Wissenschaft, welche eine Revision der aus älteren Versuchen abgeleiteten Zahlen nöthig machen, und gewiss mit Unrecht hat man das unbedingte Vertrauen, dessen die von Berzelius aus seinen neueren Versuchen abgeleiteten Zahlen mit so vollem Rechte geniessen, auch auf die aus früherer Zeit unverändert gebliebenen, so wie auf die von Berzelius aus fremden Versuchen abgeleiteten Zahlen überge-

*) Nach den weiter unten mitzutheilenden Versuchen.

tragen, und es hat sich auf diese Weise bei vielen Chemikern ein in der That zu grosses Vertrauen auf die Sicherheit der Grundlage ausgebildet, auf welcher einer der wichtigsten Theile der Wissenschaft ruht.

Gewiss ist es, dass die Zahlen der Berzelius'schen Tabellen fast durchaus eine hinreichende Genauigkeit für den praktischen Zweck besitzen, dass sie mit Sicherheit den Berechnungen der Analysen in allen gewöhnlichen Fällen zu Grunde gelegt werden können. Für die Auffindung der Formel eines kalkhaltigen Silicates wird es ziemlich gleichgültig sein, ob das Calcium, wie es bis vor Kurzem geschah, zu 256,0 oder zu 250,0 angenommen wird; selbst die Herabsetzung des Kohlenstoffatoms von 76,4 auf 75,0 wird nur in den wenigsten Fällen eine Aenderung der Formeln herbeiführen.

Ganz andere Anforderungen wird man aber an die Verhältnisszahlen machen müssen, sobald beabsichtigt wird, die Frage über einen gesetzmässigen Zusammenhang zwischen denselben einer Untersuchung zu unterwerfen. Eine solche Untersuchung aber könnte nur der gröbste Empirismus für überflüssig erklären wollen. Sie ist für den denkenden Naturforscher eine Nothwendigkeit, die ihn zunächst darauf hinweist, das Material zu prüfen und zu vermehren, dessen Benutzung zur endlichen Lösung der Frage führen kann. Möglich, ja wahrscheinlich, dass diese Frage gegenwärtig noch nicht zur Entscheidung reif ist; die Verpflichtung aber, durch eine dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft angemessene durchgängige Revision der Thatsachen ihre Entscheidung vorzubereiten, bleibt vorhanden.

Vergleicht man den bewundernswürdigen Fleiss und die unermüdliche Sorgfalt, welche die Astronomen auf die fortwährende Prüfung und Berichtigung ihrer Constanten zu wenden gewohnt sind, mit dem passiven Verfahren der Chemiker, welche die ungeheure Arbeit, die chemischen Constanten festzustellen, einem ausgezeichneten Manne fast allein überlassen haben, so fällt diese Vergleichung nicht zu unsern Gunsten aus, und die Aufforderung, dem Beispiele jener Forscher zu folgen, dürfte sich nicht länger abweisen lassen, ohne die Chemiker dem Vorwurfe einer unphilosophischen Behandlung ihrer herrlichen Wissenschaft auszusetzen.

Von der Nothwendigkeit einer durchgreifenden Revision der Grundlagen der Stöchiometrie überzeugt, haben auch wir seit längerer Zeit uns bemüht, einige Beiträge zur relativen, d. h. dem gegenwärtigen Standpuncte der Analyse entsprechenden Feststellung der Atomgewichte zu liefern; wir beginnen die fortgesetzte Mittheilung derselben mit gegenwärtiger Abhandlung.

Eine Arbeit dieser Art ist in mehr als einem Sinne undankbar. Sie ist mühevoll und zeitraubend, ohne glänzende Resultate zu versprechen, sie gilt vielen, selbst ausgezeichneten Chemikern für überflüssig, ja wir haben erfahren müssen, dass sogar die Absicht, in welcher sie unternommen wurde, einer Verdächtigung fähig war. Diess kann und wird uns indessen nicht abhalten, die begonnene Arbeit fortzuführen. Mehrfach sind wir im Verlaufe derselben fast genau zu denselben Resultaten gelangt wie unsere Vorgänger, namentlich wie Berzelius. Die Mittheilung solcher mit den früheren übereinstimmender Resultate kann bei der geringen Anzahl eigends zum Zwecke von Atomgewichtsbestimmungen bis jetzt angestellter Versuche nicht überflüssig sein. Wo uns ein solches Zusammentreffen mit den Versuchen von Berzelius gelang, haben wir dasselbe immer als einen glücklichen Umstand und als eine Bürgschaft für die Genauigkeit unserer Versuche betrachtet. Wo wir dagegen Abweichungen begegneten, haben wir in denselben nur eine Aufforderung zur sorgfältigsten Wiederholung und vorsichtigsten Beurtheilung unserer eigenen Versuche gefunden. Wir hegen dabei den Wunsch, dass man unsere Versuche, wo sie ein von dem bisherigen verschiedenes Ergebniss geliefert haben, einer Prüfung durch neue Versuche werth halten möge, denn nur durch gemeinsame Arbeit wird man sich allmählig dem Ziele einer sicheren Feststellung der gesuchten Grundzahlen nähern können.

1) *Kupfer.*

Das Atomgewicht des Kupfers ist von Berzelius durch Reduction von Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgas zu 395,695 bestimmt worden. Diese Zahl weicht sehr weit von einem Multiplum des Wasserstoffes ab, denn sie giebt, H = 1 gesetzt, für das Kupfer 31,7. Ist diese Zahl richtig, so kann das Gesetz von Prout keine allgemeine Gültigkeit haben.

In der Angabe von Berzelius *) ist nicht bemerkt, dass das im Apparate nach der Reduction enthaltene Wasserstoffgas, namentlich das in dem porösen Kupfer condensirte, entfernt oder in Rechnung gezogen worden sei. Dieser Umstand bewog uns, den Versuch von Berzelius in etwas grösserem Maassstabe zu wiederholen.

Das zu dem Versuche angewandte Kupfer wurde aus mehrmals, anfangs mit verdünnter Salpetersäure, dann mit reinem Wasser umkrystallisirtem, von jeder durch Reagentien wahrnehmbaren Verunreinigung freiem Kupfervitriol galvanoplastisch gefällt, in reiner Salpetersäure gelöst und das erhaltene salpetersaure Kupferoxyd im Platintiegel durch starkes Glühen über der Spirituslampe zersetzt. Wir erwähnen des letztern Umstandes besonders, weil eine Portion des Oxyds in einem Porcellantiegel, der in einen hessischen Tiegel eingesetzt war, zwischen Kohlen geglüht, eine theilweise Reduction zu Oxydul erlitten hatte, was sich bei Behandlung desselben mit Salpetersäure leicht durch die Entstehung gelber Dämpfe zu erkennen gab. Dieses Oxyd lieferte bei der Reduction fast genau 80 Proc. Kupfer; da es Oxydul hielt, *musste* das Atomgewicht des Kupfers *unter* 400 liegen.

Das reine Kupferoxyd wurde bei den ersten Versuchen in einer an beiden Enden ausgezogenen Glasröhre über der Hess'schen Lampe ausgeglüht, während ein Strom trockener Luft darüber geleitet wurde, der bis zur völligen Erkaltung anhielt. Das geglühte und gewogene Oxyd wurde sodann, gleichfalls über der Hess'schen Lampe, mit Wasserstoffgas, das zuerst durch eine Auflösung von Bleioxyd in Kali, sodann durch Schwefelsäure und zuletzt durch ein weites und langes Rohr mit Kalistücken geleitet worden war, langsam reducirt. Das erhaltene Wasser wurde sorgfältig auf einen Gehalt an Salpetersäure geprüft, zeigte sich aber völlig frei davon. Ueber das im Wasserstoffstrome erkaltete Kupfer wurde ein anhaltender Strom von trockner atmosphärischer Luft getrieben und endlich das Rohr mit dem Kupfer gewogen und die Gewichte auf den luftleeren Raum reducirt. Hierbei wurde das spec. Gewicht des Kupferoxyds zu 6,4, das des Kupfers zu 8,9 angenommen. Eine Reduction der Gewichtsstücke

*) Lehrb. Bd. 5.

auf den luftleeren Raum wurde nicht für nöthig erachtet, sie würde das Resultat in keinem Falle merklich ändern und konnte um so eher unterbleiben, als wir uns durchaus aus Platin gearbeiteter Gewichtssysteme bedienten, daher die Verschiedenheit im spec. Gew. der einzelnen Stücke fortfiel. Die Reduction würde bei den unmittelbaren Wägungen die Zehntel-Milligramme um wenige Einheiten ändern. Bei zwei Versuchen (im Folgenden mit „luftleer gewogen" bezeichnet) geschahen die Wägungen im luftleeren Raume, indem das Reductionsrohr nur vorn in eine Spitze ausgezogen, hinten mit einem kleinen Hahne versehen war. Nach dem Glühen wurde die Spitze abgeschmolzen, die Röhre luftleer gemacht und nach dem Verschliessen des Hahnes gewogen.

1) 63,8841 Grm. Kupferoxyd gaben 51,032 Grm. Kupfer im lufterfüllten Raume.

Reducirt auf den luftleeren Raum:

63,8962 : 51,0391 = 79,878 Proc. Kupfer. Atomgew. 396,9.

Als das in diesem Versuche erhaltene Kupfer im Sauerstoffstrome verbrannt wurde, lieferte es 16 Milligramme Wasser; es enthielt also 1,8 Milligr. Wasserstoff condensirt, eine Menge, die auf das Resultat keinen Einfluss ausüben konnte.

2) 65,1466 Grm. Kupferoxyd gaben 52,0290 Grm. Kupfer im lufterfüllten Raume.

Reducirt auf den leeren Raum:

65,159 : 52,0363 = 79,860 Proc. Kupfer. Atomgew. 396,5.

3) 60,2878 Grm. Kupferoxyd, luftleer gewogen, gaben 48,1540 Grm. Kupfer = 79,873 Proc. Atomgew. 396,8.

4) 46,2700 Grm. Kupfer, luftleer gewogen, gaben 36,9449 Grm. Kupfer = 79,845 Proc. Atomgew. 396,2.

Das Mittel aus sämmtlichen Versuchen giebt die Zusammensetzung des Kupferoxyds:

Kupfer 79,86
Sauerstoff 20,14,

welche erst in der zweiten Decimalstelle von Berzelius's Bestimmung abweicht. Das aus diesem Mittel abgeleitete Atomgewicht ist 396,6, also nur um eine Einheit grösser als Berzelius's Zahl. Das Atomgewicht des Kupfers ist demnach auch unseren Versuchen zufolge von einem Multiplum des Wasser-

stoffäquivalents sehr weit entfernt, denn es verhält sich letzteres zu dem des Kupfers nach denselben ebenfalls wie 1 : 31,7.

2) *Quecksilber.*

Das Atomgewicht des Quecksilbers ist von Berzelius aus einem Versuche von Sefström über die Zusammensetzung des Quecksilberoxyds zu 1265,823 berechnet worden. Sefström fand in 3 Versuchen, dass 100 Quecksilber, um Oxyd zu werden, 7,89, 7,9 bis 7,97 Th. Sauerstoff aufnehmen. Berechnet man die Atomgewichte, welche diesen Zahlen entsprechen, so findet man, dass der erste Versuch 1267,4, der zweite 1265,8, der dritte 1254,7 giebt. Sefström betrachtet die Zahl 7,9 als die nächste Approximation zum richtigen Verhältnisse, sie wurde deshalb der Berechnung des Atomgewichtes zu Grunde gelegt, obgleich das Mittel der drei Versuche 1259,7 giebt.

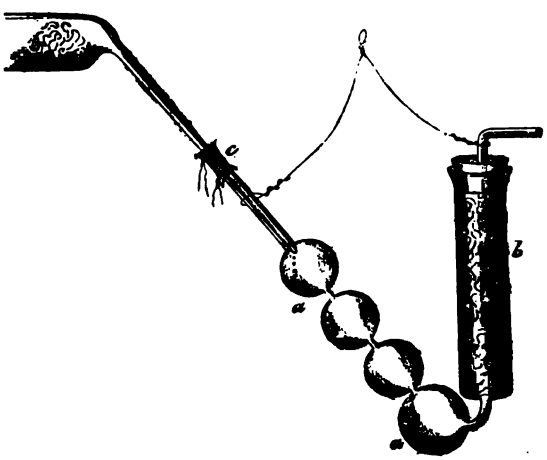
Wir haben ebenfalls durch die Zerlegung des Quecksilberoxyds das Atomgewicht des Metalles zu bestimmen gesucht.

Um dasselbe rein zu erhalten, wurde käufliches Quecksilber in reiner Salpetersäure gelöst, das krystallisirte Salz in einer Glasretorte zersetzt, das zurückbleibende Oxyd in einer eisernen Retorte bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt und das übergegangene reine Quecksilber durch Behandlung mit reiner Salpetersäure und gelindes Glühen oxydirt. Es fand sich bei der Prüfung völlig frei von Salpetersäure und hinterliess bei der Zersetzung durch Glühen durchaus keinen Rückstand. Die Zerlegung des Quecksilberoxyds durch Glühen giebt ein einfaches Mittel, die Zusammensetzung desselben kennen zu lernen. Indessen begegneten uns dabei doch einige Schwierigkeiten. Glüht man Quecksilberoxyd in einer Retorte, so erhält man niemals ein ganz reines und blankes Metall, es erscheint zähflüssig und mehr oder weniger angelaufen, ja bisweilen mit einer grauen Haut überzogen; es hat offenbar, während die Dämpfe in einer Sauerstoffatmosphäre sich befanden, in den kälteren Theilen des Apparates wieder Sauerstoff aufgenommen und ist oberflächlich oxydirt worden. Diese Erscheinung haben gewiss viele Chemiker schon wahrgenommen; wir haben dieselbe früher oft bei Zerlegung von käuflichem Oxyde bemerkt, aber sie irrthümlich einem Rückhalte des Oxyds an Salpetersäure zugeschrieben. Sie tritt auch bei der Zerlegung des reinsten Oxyds ein und kann so weit gehen,

dass dünne Schichten von Oxyd, die in Folge ihrer Aggregation fast gelb gefärbt erscheinen, an einzelnen Stellen des Apparates sich wieder bilden.

Hierin liegt offenbar eine Fehlerquelle, welche das Atomgewicht des Quecksilbers zu hoch ergeben muss. Um dieselbe zu vermeiden, verfuhren wir auf folgende Weise. Das Oxyd wurde zuerst, um es vollkommen trocken zu erhalten, in einer vorn mit langer, abwärts gebogener Spitze versehenen, hinten zu einem etwas langen Halse zusammengezogenen Glasröhre über der Hess'schen Lampe in einem Strome trockner Luft so stark geglüht, dass die ganze Masse in Zersetzung begriffen war. Allmählig wurde die Hitze verringert und das Oxyd zuletzt im Luftstrome, zur Entfernung alles Quecksilberdampfes, erkalten gelassen. Bei der Prüfung des Oxyds zeigte sich keine Spur von zurückgehaltenem metallischem Quecksilber. Nachdem auch die Spitze der Röhre von Quecksilber gereinigt und zugeschmolzen worden war, wurde zur ersten Wägung geschritten. Die Zersetzung des Oxyds geschah in einer etwa drei Fuss langen Röhre von böhmischem Glase, die vorn zu einer 9—10 Zoll langen, abwärts geneigten offenen Spitze ausgezogen war. Durch das andere Ende wurde zuerst ein lockerer Pfropfen von Kupferspänen, die zuerst durch Glühen an der Luft oxydirt, nachher im Wasserstoffstrome reducirt worden waren, eingebracht und bis nahe an die Spitze geschoben. Auf dieses Kupfer kam eine 5—6 Zoll lange Schicht von kleinen Stücken stark ausgeglühter Zuckerkohle, von welcher aller Staub sorgfältig abgesiebt worden war, und darauf wurde das Oxyd aus der ersten Röhre eingefüllt und letztere zurückgewogen. Um jede Spur von Oxyd, welche in dem hintern Theile der Röhre hätte hängen bleiben können, nach vorn zu bringen, wurde die Röhre zuletzt mit pulverförmigem Kupfer nachgespült. Die so vorgerichtete Röhre wurde sodann wie bei einer organischen Analyse aufgeklopft und in einen langen Liebig'schen Ofen gelegt. An das hintere Ende wurde zuerst mittelst eines Kautschukrohrs eine weite, mit Chlorcalciumstücken gefüllte Röhre, an diese ein mit Schwefelsäure gefüllter Liebig'scher Kaliapparat und zuletzt ein grosses, mit Kohlensäure gefülltes Gasometer angebracht. Die Spitze am vorderen Theile der Röhre wurde mit der zur Aufnahme des Quecksilbers dienenden gewogenen Vorlage durch ein Kautschuk-

rohr in Verbindung gesetzt. Diese Vorlage hat Aehnlichkeit mit dem von Mitscherlich in der neuesten Auflage seines Lehrbuchs abgebildeten Kaliapparate. Das aus der Spitze abtropfende



Quecksilber sammelt sich in den Kugeln *a a*; der aufsteigende, etwa 5 Zoll lange, $\frac{3}{4}$ Zoll weite Schenkel *b* ist locker mit Goldblättern angefüllt, um jede Spur von Quecksilberdampf, welche in den Kugeln nicht condensirt worden wäre, zurückzuhalten; oben ist er mit einem Korke verschlossen, der mit Siegellack durchaus überzogen ist, durch welchen ein enges Rohr zur Ableitung des Gases geführt ist. Ein zweiter mit Goldblättern angefüllter Apparat, welchen wir anfangs mit dem ersten verbanden, erwies sich als überflüssig, da er nie sein Gewicht veränderte. Die Quecksilberdämpfe dringen selbst bei sehr raschem Gange der Operation nur bis zu den untersten Goldblättern der ersten Vorlage, so dass diese zu vielen Versuchen angewandt werden kann, ohne eine neue Füllung nöthig zu machen.

Nachdem der Apparat auf die beschriebene Weise vorgerichtet worden ist und man sich von dem gehörigen Schlusse aller Verbindungen überzeugt hat, lässt man aus dem Gasometer einen Strom von trockner Kohlensäure durch den Apparat streichen, während man die Röhre zugleich, von vorn nach hinten zu fortschreitend, mit glühenden Kohlen umgiebt, wobei man ganz wie

einer organischen Analyse verfährt. Man sieht die Kohle ordern Theile der Röhre auf Kosten des sich entwickelnden rstoffes verbrennen, und das im Kohlensäurestrome destillie Quecksilber kommt vollkommen spiegelnd in der Vorlage Um sich fortwährend von dem richtigen Gange der Operazu überzeugen, wozu schon der Schwefelsäureapparat und berdestillirende Quecksilber dienen, kann man an das aus der vorlage führende Röhrchen noch ein in Wasser tauchendes chen anbringen, aus welchem natürlich ein stärkerer Strom itt, als der in den Schwefelsäureapparat am Ende des Appaeintretende ist. Bei der Verbrennung der Kohle bildet sich Wasser, das mit dem Quecksilber in die Vorlage übergeht. Dieses Wasser wird zu Ende der Operation durch einen Strom atmosphärischer Luft zugleich mit der im Apparate enthaltenen Kohlensäure vollständig entfernt. Sobald nämlich alles Quecksilberoxyd vollständig zersetzt ist, vertauscht man das Kohlensäure-Gasometer mit einem andern, mit atmosphärischer Luft gefüllten und lässt den Apparat langsam erkalten, während ein Strom trockner Luft durch denselben geleitet wird. Schon nach kurzer Zeit erscheint das Quecksilber vollkommen trocken, man lässt indessen den Strom mehrere Stunden fortgehen. Um sich zuletzt von der völligen Entfernung aller Feuchtigkeit aus der Goldvorlage zu überzeugen, bindet man an dieselbe ein gewogenes Chlorcalciumrohr und versucht, ob dieses nach Verlauf einer halben Stunde sein Gewicht unverändert behalten hat. Zuletzt wird das in der Spitze festsitzende Quecksilber mit Hülfe der Spirituslampe so viel als möglich in die Vorlage getrieben, die Spitze selbst endlich so hoch oben als nöthig abgeschmolzen und zuerst mit dem Quecksilberapparate, nach erfolgtem Ausglühen aber nochmals für sich gewogen, um ihr Gewicht von dem Gesammtgewichte abzuziehen.

Wir haben auf die beschriebene Weise fünf Versuche ausgeführt, deren Resultate folgende waren:

1) 81,999 Grm. Quecksilberoxyd gaben 75,9278 Grm. Quecksilber.
Reducirt auf den luftleeren Raum:
82,0079 : 75,9347 = 92,594 Proc. Atomgewicht: 1250,3.

2) 51,0265 Grm. Oxyd gaben 47,2495 Quecksilber.
Reduc.: 51,032 : 47,2538 = 92,596 Proc. Atomg. 1250,7.

3) 84,4905 Grm. Oxyd gaben 78,243 Quecksilber.
Reduc.: 84,4996 : 78,2501 = 92,604 Proc. Atomg. 1252,1*).
4) 44,6235 Grm. Oxyd gaben 41,3215 Grm. Quecksilber.
Reduc.: 44,6283 : 41,3252 = 92,598 Proc. Atomg. 1251,1.
5) 118,3938 Grm. Oxyd gaben 109,6308 Quecksilber.
Reduc.: 118,4066 : 109,6408 = 92,596 Proc. Atomg. 1250,6.

Das Mittel sämmtlicher Versuche giebt die Zusammensetzung des Quecksilberoxyds:

Quecksilber	92,597
Sauerstoff	7,403

und das Atomgewicht des Quecksilbers = 1250,9, d. h. sehr nahe dem 100fachen des Wasserstoffäquivalents; denn 12,5 : 1250,9 = 1 : 100,07.

Scheidet man den 3. Versuch aus, welcher wahrscheinlich eine etwas zu hohe Zahl gegeben hat, so erhält man das Atomgewicht 1250,6, und die Annäherung an das einfache Verhältniss zwischen den beiden Aequivalenten wird noch grösser, nämlich 1 : 100,04.

3) *Schwefel.*

Das Atomgewicht des Schwefels ist von Berzelius zu 201,165 auf die Weise bestimmt worden, dass er eine gewogene Menge Blei in reiner Salpetersäure auflöste, die Auflösung mit Schwefelsäure versetzte, abrauchte und das gebildete schwefelsaure Bleioxyd nach dem Glühen wog.

Die Ausführung dieser Methode bietet die grössten Schwierigkeiten dar, und nur der Geschicklichkeit eines Berzelius konnte es gelingen, bei vier Versuchen so weit übereinstimmende Resultate zu erhalten, dass dieselben erst in der fünften Ziffer differirten. Die Zusammensetzung des Bleioxyds als vollkommen bekannt vorausgesetzt, ist man dabei gewiss sehr leicht Verlusten durch Verspritzung bei der Auflösung und beim Abrauchen der Schwefelsäure ausgesetzt, es ist ferner die absolute Reinheit der Schwefelsäure fast unmöglich zu erreichen, und endlich haben wir uns überzeugen müssen, dass das schwefel-

*) Bei diesem Versuche war statt der Zuckerkohle Graphit angewandt worden. Dieser war nicht im Stande, allen Sauerstoff schnell genug in Kohlensäure zu verwandeln, das Metall destillirte in einer sauerstoffhaltigen Luft über, es erschien deshalb etwas zähflüssig und getrübt.

saure Bleioxyd bei starkem Glühen fortdauernd sein Gewicht vermindert, während ein zu schwaches und nur kurze Zeit fortgesetztes Glühen nicht hinreicht, die überschüssige Schwefelsäure völlig auszutreiben.

Da es scheint, dass die Gewichtsverminderung des schwefelsauren Bleies beim Glühen der Aufmerksamkeit der Chemiker bisher entgangen ist, so wollen wir die Resultate einiger Versuche anführen, welche zeigen, wie bedeutend die Fehler sind, welche bei der Wägung jenes Salzes begangen werden können.

7,92 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit überschüssiger Schwefelsäure, sorgfältiges Auswaschen und Ausglühen bereitet, wurden in einem dünnen Platintiegel mit aufliegendem, ziemlich gut schliessendem Deckel bedeckt, über der Lampe mit doppeltem Luftzuge geglüht, von Zeit zu Zeit erkalten gelassen und gewogen. Es ergab sich, dass das Salz

nach 8 Minuten langem Glühen um 9 Milligrammen,
— 18 — — — 26 —
— 28 — — — 37 —

abgenommen hatte.

Ganz gleiche Resultate wurden mit schwefelsaurem Bleioxyd erhalten, das durch Uebergiessen von kohlensaurem mit überschüssiger Schwefelsäure bereitet und so lange geglüht worden war, dass es nach der Behandlung mit Wasser durchaus keine saure Reaction mehr zeigte. 10 Grm. dieses Präparates verloren während eines halbstündigen Glühens 0,0905 Grm.

Wir halten es für überflüssig, noch mehrere der zahlreichen Versuche anzuführen, in welchen wir ganz ähnliche Resultate erhalten haben, und begnügen uns zu bemerken, dass der Gewichtsverlust immer um so bedeutender je stärker die angewandte Hitze war, dass aber auch in starken Platintiegeln bei gelindem Glühen stets eine merkliche Gewichtsabnahme stattfand. Die Ursache dieses Verhaltens liegt wesentlich in einer Zersetzung des Salzes, wobei dasselbe Schwefelsäure verliert. Uebergiesst man nämlich eine gewogene Menge des anhaltend geglühten schwefelsauren Bleioxyds mit reiner Schwefelsäure, dampft den Ueberschuss ab und bringt den Rückstand zum Glühen, so findet man nach dem Erkalten das vorherige Gewicht beträchtlich vermehrt, und nur nach anhaltendem Glühen vermindert sich dasselbe

allmählig wieder bis zu demjenigen und noch unter dasselbe, welches das Salz vor dem Uebergiessen mit Schwefelsäure gezeigt hatte.

So wurden die in dem oben beschriebenen Versuche von 7,92 Grm. schwefelsaurem Bleioxyd zurückgebliebenen 7,883 Grm. mit concentrirter, durch zweimalige Destillation aus einer Platinretorte gereinigter Schwefelsäure übergossen und der Tiegel allmählig bis zum Glühen erhitzt. Nachdem alle sichtbare Entwickelung von Dämpfen aufgehört und der Tiegel mehrere Minuten roth geglüht hatte, fand sich das Gewicht desselben, welches bei der letzten Wägung 32,680 Grm. betragen hatte, = 32,707 Grm. Das Salz hatte demnach sein Gewicht um 27 Milligr. vermehrt, und erst nach drei successiven Wägungen, zwischen welchen der Tiegel jedesmal 10 Minuten geglüht worden war, veränderte er allmählig sein Gewicht wieder auf 32,699; 32,674 und 32,661 Grm., so dass die ursprünglich angewandten 7,92 Grm. zuletzt im Ganzen 0,056 Grm. verloren hatten. Man sieht aus diesem Versuche, was sich bei mehreren andern wiederholte, dass das ursprüngliche Gewicht durch Uebergiessen mit Schwefelsäure nicht völlig wieder hergestellt werden konnte. Wir müssen es unentschieden lassen, ob diess seinen Grund in einer stattgefundenen Verflüchtigung hat, oder ob ein Theil des erzeugten basischen Salzes von der Schwefelsäure unangegriffen blieb.

Die reine weisse Farbe des schwefelsauren Bleioxyds verwandelt sich bei sehr anhaltendem Glühen allmählig in eine gelbliche oder bräunliche, die beim Uebergiessen und Erwärmen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure wieder in reines Weiss zurückgeht. Behandelt man das geglühte Salz mit Salpetersäure oder Essigsäure, selbst in verdünntem Zustande, so erhält man eine Lösung, die von verdünnter Schwefelsäure sogleich weiss gefällt wird. Das basische Salz wird also durch die Einwirkung der Säure in unlösliches neutrales Salz und sich auflösendes Bleioxyd zerlegt. Selbst ein neutrales schwefelsaures Bleioxyd, das höchstens 2 Minuten geglüht hatte, trat beim Behandeln mit Salpetersäure an diese Bleioxyd ab, das durch Schwefelsäure entdeckt werden konnte.

Es wird hiernach kaum der Bemerkung bedürfen, dass die analytischen Methoden, welche sich auf Bestimmung des schwe-

felsauren Bleioxyds gründen, keiner grossen Genauigkeit fähig und bei Atomgewichtsbestimmungen schwerlich zulässig sind.

Wir haben früher einige Versuche über die Zersetzung von reinem Kalkspathe durch Schwefelsäure beschrieben*), aus welchen sich zu ergeben schien, dass das Atomgewicht des Schwefels etwas kleiner sein müsse, als man gewöhnlich annimmt. In der That gaben 100 Th. kohlensaurer Kalk, mit einer durch zweimalige Destillation aus einer Platinretorte gereinigten Schwefelsäure übergossen, im Mittel aus vier Versuchen 136,05 schwefelsauren Kalk, woraus sich das Atomgewicht der Schwefelsäure, das des Kalkes = 350 gesetzt, zu 500,31, das des Schwefels zu 200,31, d. h. sehr nahe gleich dem Doppelten des Sauerstoffes, berechnet. Die Sicherheit, mit welcher das Quecksilber in seinen Verbindungen mit Sauerstoff und Schwefel quantitativ bestimmt werden kann, und die Leichtigkeit, mit welcher man die Schwefelverbindung desselben, den Zinnober, in reinem Zustande erhält, veranlasste uns zu dem Versuche, das Atomgewicht des Schwefels aus seiner Verbindung mit dem Quecksilber zu bestimmen.

Der käufliche Zinnober hinterlässt beim Sublimiren bisweilen Spuren einer eisenhaltigen, nicht flüchtigen Substanz, ausserdem kann er freien Schwefel beigemengt enthalten. Wir wählten zu unsern Versuchen theils einen ausgezeichnet schönen krystallinischen Zinnober, aus einer ältern Sammlung chemischer Präparate, theils ebenfalls sehr schöne Stücke von holländischem Zinnober. Dieselben wurden zuerst anhaltend, bis zur völligen Verdampfung des eingemengten Schwefels, in einem Luftstrome erhitzt und sodann einer dreimaligen Sublimation unterworfen, mit der Vorsicht, dass das zuerst erhaltene Sublimat entfernt und nur das später condensirte zu den Versuchen verwandt wurde. Die Versuche wurden mit Zinnober von drei verschiedenen Bereitungen angestellt. Die Zerlegung des Zinnobers geschah in einem Apparate, welcher dem zur Analyse des Quecksilberoxyds angewandten durchaus ähnlich war. Der vordere Theil der in eine lange Spitze ausgezogenen Glasröhre wurde in einer Länge von 6 — 8 Zollen mit Kupferdrehspänen angefüllt, die zuerst oberflächlich

*) Dies. Journ. Bd. XXVI. S. 474.

oxydirt und sodann im Wasserstoffstrome reducirt worden waren. Der im heissen Luftstrome von etwa anhängender Feuchtigkeit befreite und mit dem Trockenapparate gewogene Zinnober wurde in einer Reibschale mit metallischem Kupfer, das aus Kupferoxyd durch Wasserstoff reducirt worden war, gemengt, in die Röhre gefüllt und diese, so wie die Reibschale, sorgfältig mit metallischem Kupfer nachgespült, mit welchem endlich auch der hintere Theil der Röhre in einer Länge von mehreren Zollen angefüllt wurde. Bei den zwei letzten Versuchen geschah die Mengung des Zinnobers mit dem metallischen Kupfer in der Röhre selbst, mittelst eines schraubenförmig gewundenen Stahldrahtes. Mit Messingdraht darf man dieses Mischen nicht ausführen, da Zinnober, mit Messing gerieben, dasselbe schon in der Kälte amalgamirt. Zur Auffangung des Quecksilbers diente die im Vorhergehenden beschriebene Goldvorlage. Während der Dauer der Zersetzung wurde ein Strom von Kohlensäure durch den Apparat geleitet. Die Zersetzung erfolgt mit der äussersten Leichtigkeit und Gleichförmigkeit, und das Quecksilber destillirt vollkommen rein und spiegelnd über, während das Schwefelkupfer in der Röhre fast gänzlich auf den Ort, wo der Zinnober lag, beschränkt bleibt. Nach Vollendung der Operation wird die im Apparate vorhandene Kohlensäure durch einen Strom trockner Luft ausgetrieben.

1) 34,3515 Grm. Zinnober gaben 29,618 Grm. Quecksilber.
Reducirt auf den luftleeren Raum:
34,3568 : 29,6207 = 86,212 Proc. Quecksilber.

2) 24,824 Grm. gaben 21,401 Grm. Quecksilber.
Reducirt auf den luftleeren Raum:
24,8278 : 21,40295 = 86,205 Proc. Quecksilber.

3) 37,212 Grm. gaben 32,08125 Quecksilber.
Reducirt auf den luftleeren Raum:
37,2177 : 32,08416 = 86,206 Proc. Quecksilber.

4) 80,7517 Grm. gaben 69,6309 Quecksilber.
Reducirt auf d. luftl. Raum:
80,7641 : 69,6372 = 86,222 Proc. Quecksilber.

Das Mittel sämmtlicher Versuche giebt die Zusammensetzung des Zinnobers:

Quecksilber 86,211
Schwefel 13,789*).

Ist nun das Atomgewicht des Quecksilbers nach den oben angeführten Versuchen 1250,9, so erhält man für das des Schwefels die Zahl 200,07. Das wahrscheinlich der Wahrheit noch näher kommende Atomgewicht 1250,6 dagegen giebt für den Schwefel 200,026, oder fast genau das Doppelte des Sauerstoffes und das 16fache des Wasserstoffäquivalents. Das genaue Verhältniss zwischen beiden ist nämlich = 1 : 16,002 oder, nach dem Mittel aller Versuche über die Zusammensetzung des Quecksilberoxyds, = 1 : 16,005.

Vergleicht man die Grundlagen vorstehender Berechnung mit denen des Atomgewichtes von Berzelius, so erhält man, abgesehen von dem, was wir oben über die von Berzelius angewandte Methode, namentlich in Bezug der Glühung des schwefelsauren Bleioxyds, bemerkt haben, folgende Resultate.

Das Atomgewicht des Bleies schwankt nach den Versuchen von Berzelius zwischen 1293,2 und 1295,7, oder 100 Blei nehmen nach denselben 7,718 — 7,732 Sauerstoff auf. Die einzelnen Versuche über die mit einer bestimmten Menge von Blei erhaltenen Mengen von schwefelsaurem Bleioxyd sind nicht angegeben, im Mittel erhielt Berzelius von 100 Th. Blei 146,44 schwefelsaures Bleioxyd. Aus diesem Mittel erhält man, wenn das Atomgewicht des Bleies 1295,7 ist, für den Schwefel die Zahl 201,7, während das Atomgewicht 1293,2 auf die Zahl 200,6 führen würde.

Nehmen wir andererseits diejenigen von unsern Versuchen über die Zusammensetzung des Zinnobers, welche am meisten differiren, so geben diese in 100 Theilen Zinnober:

86,222 Proc. bis 86,205 Proc. Quecksilber.

Erstere Menge giebt mit Zugrundlegung des Atomgewichtes 1250,3, d. h. des niedrigsten, welches sich aus einem unserer

*) Diess ist fast genau die von Guibourt angegebene Zusammensetzung:
Quecksilber 86,21
Schwefel 13,79.
Sefström fand:
Quecksilber 86,29
Schwefel 13,71.
Berzelius's Zahlen verlangen:
Quecksilber 86,287
Schwefel 13,713.

Versuche über die Zusammensetzung des Quecksilberoxyds berechnet, das Atomgewicht des Schwefels = 199,7, mit Zugrundlegung des höchsten aber, auf welches unsere Versuche führten, nämlich 1251,1, die Zahl 199,9. Die kleinste im Zinnober gefundene Quecksilbermenge aber = 86,205 Proc. giebt nach dem Atomgewichte 1250,0 für den Schwefel die Zahl 200,07, und nach dem Atomgewichte 1251,1 die Zahl 200,20. Die grösste Differenz zwischen den aus unsern Versuchen abgeleiteten Zahlen für das Atomgewicht des Schwefels beträgt demnach 0,5, während die grösste Differenz zwischen Berzelius's Bestimmungen mindestens 1,1 ausmacht, d. i. fast vollkommen so viel als die Abweichung seiner Zahl von der unserigen. Noch grösser würde natürlich diese Differenz ausfallen, wenn die Berechnung nicht nach dem Mittel aus den Versuchen über die Menge des schwefelsauren Bleioxyds, sondern, wie es für unsere Versuche geschehen ist, nach den Ergebnissen der einzelnen Versuche selbst geführt worden wäre.

Das Atomgewicht des Schwefels zu 201,16 angenommen, müsste das Atomgewicht des Quecksilbers nach unseren Analysen des Zinnobers im Mittel 1256 betragen, eine Zahl, die sich mit unsern Versuchen über die Zusammensetzung des Oxyds durchaus nicht in Uebereinstimmung bringen lässt.

LVII.

Ueber die Reaction einiger Säuren und besonders der schwefligen Säure auf die Metalle.

Von

M. J. Fordos u. **A. Gélis** *).

(*Journ. de Pharm. et de Chim. Oct.* 1843. *p.* 245.)

Einige unterschwefligsaure Salze können durch directe Wirkung der schwefligen Säure auf die Metalle bereitet werden. Diese Reaction hat selbst das Eigenthümliche, dass sie ganz verschieden von der der andern Säuren auf dieselben Körper zu sein

*) Vorläufige Notiz in dies. Journ. XXIX. 288.

scheint. Diese Gründe haben uns bestimmt, das Studium wieder vorzunehmen.

Wenn eine verdünnte Säure ein Metall angreift, so sind die eintretenden Phänomene verschieden, je nachdem dem Metalle die Eigenschaft, das Wasser zu zersetzen, zukommt oder nicht.

Im zweiten Falle oxydirt die Säure, indem sie zum Theil zerstört wird, das Metall. Im ersteren Falle giebt fast immer das mit dieser Säure gemengte Wasser, indem es zersetzt wird, den erforderlichen Sauerstoff her. Auch entwickelt sich alsdann reiner oder verbundener Wasserstoff, je nachdem die Menge des negativen Elementes der Säure mehr oder minder beträchtlich ist. Es giebt jedoch eine ziemlich grosse Anzahl von Säuren, welche auf Eisen, Zink und einige andere Metalle zu reagiren scheinen, ohne dass das Wasser bei der Reaction unwirksam zu sein scheint. Zu diesen gehören die schweflige Säure, die Salpetersäure, die Chlorsäure u. s. w., welche diese Metalle angreifen, ohne dass sich Wasserstoffverbindungen entwickeln.

Während der im Jahr 1841 von uns bekannt gemachten Untersuchungen wurden wir auf die Meinung geleitet, dass diese Ausnahmen nur scheinbar sind, und dass die beobachteten Verschiedenheiten dadurch entstehen, dass die ursprüngliche Reaction durch secundäre Reactionen complicirt wird, die schwer zu erkennen sind, und wir hofften, dass wir durch sorgfältiges Studium dieser Reactionen sie unter das allgemeine Gesetz bringen würden.

Wenn eine verdünnte Säure auf ein Metall reagirt und keinen Wasserstoff giebt, so fragt es sich, ob man daraus schliessen kann, dass sich kein Wasserstoff bildet. Gewiss nicht; denn dieser Körper besitzt Verwandtschaften, die er im Momente seiner Bildung befriedigen kann. Der *status nascens* macht ihn weit geneigter, in Verbindung zu treten. Der Vorgang im Apparate von Marsh, die schon längst bekannte Thatsache von der Bildung des Ammoniaks in Folge der Reaction der Salpetersäure auf gewisse Metalle, konnten die wahre Erklärung der Erscheinungen geben. Man hat aber dieser Thatsache niemals den Grad von Wichtigkeit beigelegt, den sie verdient. Man hat angenommen, dass das Dazwischentreten des Wassers zur Oxydation der Metalle bei Anwesenheit verdünnter Säuren nicht unerlässlich wäre. Und in der That konnte man nicht das Gegentheil annehmen, ohne auf

Ausnahmen zu stossen, die man bei dem jetzigen Zustande der Wissenschaft nicht beseitigen konnte.

Sobald daher eine verdünnte Säure bei ihrer Reaction auf die Metalle der dritten Abtheilung uns keinen Wasserstoff gab, so suchten wir die Ursache davon auf. Es war uns leicht, sie aufzufinden, wenn die secundären Reactionen blos ein Product bildeten. Als wir aber zur Untersuchung der Reaction der schwefligen Säure kamen, so war es weit schwieriger, die beobachteten Erscheinungen mit dem allgemeinen Gesetze in Uebereinstimmung zu bringen. Denn weit davon entfernt, bei der Bildung des Schwefelwasserstoffes stehen zu bleiben, folgten die Reactionen auf einander und erzeugten die complicirtesten Resultate. Wir mussten den nach einander folgenden Zersetzungen, welche sich erzeugten, folgen und neue Thatsachen anführen, welche jene erklären und ihre Aufeinanderfolge beweisen konnten. Wir glauben, so glücklich gewesen zu sein, dieses Ziel zu erreichen. Aber selbst in dem Falle, wo wir es nicht erreicht haben, wird unsere Arbeit noch nützlich sein. Denn eine grosse Anzahl von Reactionen, die wir untersucht haben, sind mit der Bildung der unterschwefligsauren Salze verbunden, und alle Puncte der Geschichte dieser Verbindungen sind durch so viel Widersprüche verdunkelt, dass alle Chemiker ein Interesse daran haben, sie verschwinden zu sehen.

§. 1. *Schweflige Säure.*

Die Reaction der schwefligen Säure auf die Metalle hat schon die Aufmerksamkeit einer grossen Anzahl von Beobachtern auf sich gezogen. Man weiss jetzt, dass sie nur die Metalle der drei ersten Abtheilungen von Thénard angreift. Berthollet*) bemerkte zuerst ihre Reaction auf das Eisen. Er sah, dass die schweflige Säure das Eisen auflöst, ohne dass sich ein Gas entwickelt. Später vervollständigten Fourcroy und Vauquelin**) seine Beobachtung und dehnten sie auf das Zink und das Zinn aus. Diese beiden Chemiker stellten auf eine allgemeine Art fest, dass, wenn die schweflige Säure auf ein Metall reagirt, sich immer zwei Salze bilden, ein schwefligsaures und ein unter-

*) *Ann. de Chim. T. I. p. 54.*

**) *Système des connaissances chimiques, T. VII.*

schwefligsaures. Indessen beachtet man heut zu Tage die Resultate dieser Arbeit wenig. Obwohl die darin enthaltenen Meinungen lange angenommen wurden, sowohl von Gay-Lussac als von Pelouze, so nehmen doch alle in letzterer Zeit erschienenen Schriften, indem sie angeben, dass dieser Gegenstand eine neue Untersuchung erfordert, an, dass blos ein unterschwefligsaures Salz entsteht. Das Metall, sagen sie, entzieht, um sich zu oxydiren, der schwefligen Säure die Hälfte des Sauerstoffes, wie die Formel es zeigt:

$$Fe + SO_2 = FeO + SO.$$

Dumas*) nimmt die Ansichten von Ampère**) an, nach welchem die unterschwefligsauren Salze als Salze des Sulfürs betrachtet werden und nach welchem das Salz, dessen Bildung man bei der durch die vorige Formel dargestellten Reaction annimmt, ein basisch-unterschwefligsaures Salz ist, während doch das Product sehr sauer ist; er hält es für wahrscheinlicher, die Bildung eines doppelt-schwefelsauren Sulfürs annehmen zu müssen. Drei Aequivalente schwefliger Säure und ein Aequivalent Eisen nehmen an der Reaction Theil, ein Aequivalent Schwefel der schwefligen Säure begiebt sich zu dem Metall, während der Sauerstoff der schwefligen Säure zerstört wird und zu den beiden anderen Aequivalenten der schwefligen Säure hinzutritt. Die Reaction wird durch die Gleichung angezeigt:

$$3\,(SO_2) + Fe = FeS,\ 2\,(SO_3).$$

Indem Persoz***) die Existenz der durch die Formel SO,MO dargestellten basisch-unterschwefligsauren Salze annahm, stützt er sich hauptsächlich auf die Thatsache, dass unsere Versuche eine scharfsinnige Theorie nicht bestätigt haben. Er glaubt, dass die schweflige Säure sich direct mit dem Metall verbindet, ohne sich zu zersetzen, nach Art eines einfachen Körpers, wie es der Fall mit dem Cyan ist, und er vergleicht sie mit dem Chlor, dem Brom und dem Jod. „Sie verbindet sich in der That, wie diese, mit den Metalloïden und den Metallen und bildet, wenn sie mit den letzteren in Verbindung gebracht wird, binäre Salzverbindungen, die sich wieder mit einander verbinden und den Brom-

*) *Traité de chimie appliquée aux arts, T. II. p.* 226.

**) *Annales de chim. et de phys. T. II. p.* 16. 2. *série.*

***) *Introduction à la chimie moléculaire.*

salzen, Chlorsalzen, Jodsalzen und Cyansalzen analoge Verbindungen bilden können."

Die Thatsachen, welche wir weiter unten anführen wollen, entsprechen keiner dieser Hypothesen. Für jetzt reicht diese Darstellung hin, um eine Vorstellung von der Dunkelheit der Frage zu geben, welche wir aufzuklären versuchen wollen.

Wir haben die Reaction der schwefligen Säure auf alle die Metalle der drei ersten Abtheilungen, die wir uns verschaffen konnten, untersucht, nämlich: Kalium, Natrium, Zink, Eisen, Zinn, Nickel und Cadmium.

Kalium und Natrium.

Wenn man Kalium oder Natrium auf mit schwefliger Säure geschwängertes Wasser wirft, so äussern diese Metalle dieselbe Reaction auf diese Auflösung wie auf reines Wasser. Es bildet sich Kali oder Natron und es entwickelt sich Wasserstoff, welcher sich entzündet. Nur das gebildete Alkali verbindet sich mit der schwefligen Säure, und es bildet sich ein schwefligsaures Salz, welches in der Flüssigkeit zurückbleibt.

Wenn man die Operation mit den Metallen in reinem Zustande in einer Röhre vornimmt, so sind die Erscheinungen dieselben. Man erhält Wasserstoff und ein schwefligsaures Salz.

Die Reaction erfolgt mit solcher Heftigkeit, und die Steigerung der Temperatur ist so beträchtlich, dass der Gedanke ganz natürlich ist, dass diese beiden Umstände nicht ohne Einfluss auf die Resultate sind, und dass man, wenn die Reaction nicht so lebhaft wäre, ganz verschiedene Producte erhalten würde. Denn solche Körper, die sich bei gewöhnlicher Temperatur verbinden, äussern bei einer höheren Temperatur keine Einwirkung auf einander.

Wir suchten daher das Kalium in Anwesenheit der wässerigen schwefligen Säure in solche Umstände zu versetzen, dass die Temperatur nicht steigen konnte, und es gelang uns diess dadurch, dass wir die Operation in Frostgemengen vornahmen und dass wir Kalium, das wir zuvor mit Metallen verbunden hatten, welche Wasser oder schweflige Säure für sich allein nicht zersetzen können, mit schwefliger Säure behandelten. Kurz, wir bedienten

uns einer Legirung von Kalium und Antimon*), so wie der von Kalium und Quecksilber.

Diese Legirungen zersetzen das Wasser, wenn es sehr kalt ist, regelmässig und ohne sich zu entzünden. Wenn man sie mit sehr verdünnter, schweflige Säure enthaltender Schwefelsäure behandelt, so entwickelt sich Wasserstoff, gemengt mit Schwefelwasserstoff, dessen Anwesenheit man sowohl durch den Geruch als dadurch erkennen kann, dass man das Gas in eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd leitet.

Behandelt man diese Legirungen mit Wasser, welches nur schweflige Säure enthält, so entwickelt sich noch Wasserstoff, denn man kann die Reaction nicht so leiten, dass man die vollständige Reduction der schwefligen Säure bewirkt. Es entwickelt sich aber kein Schwefelwasserstoff, und die Flüssigkeit giebt mit Säuren einen reichlichen Niederschlag von Schwefel. Es bildet sich in diesem Falle zugleich ein schwefligsaures und ein unterschwefligsaures Salz.

Zink.

In Wasser aufgelöste schweflige Säure greift das Zink ziemlich leicht an, besonders wenn das Metall in Feilspänen und die saure Flüssigkeit concentrirt ist. Es findet eine Erhöhung der Temperatur statt, aber es entwickelt sich kein gasartiges Product. Fourcroy und Vauquelin haben gesagt, dass, wenn die Reaction sehr lebhaft ist, sich immer eine beträchtliche Menge von Schwefelwasserstoff entwickelt. Es lässt sich aber beweisen, dass diese Erscheinung, wenn man sie beobachtet, eine ganz von der verschiedene Ursache hat, der man sie beimisst. Gehörig gewaschene und frisch erhaltene schweflige Säure erzeugt niemals dieselbe. Es findet dagegen statt, wenn die angewandte Säure Schwefelsäure enthält, was sich leicht erklären lässt, wenn man sich an das erinnert, was wir anderswo über die Reduction

*) Die Legirung von Kalium und Antimon kann durch Glühen von Brechweinstein bereitet werden. Wenn die Masse nicht genug erhitzt wird und der Metallkönig sich nicht abgeschieden hat, so erhält man eine aus der Legirung und Kohle bestehende poröse Masse, welche ohne Dazwischenkunft von Feuchtigkeit und durch den blossen Stoss, durch welchen man sie von dem Schmelztiegel abtrennen will, detonirt. Einer von uns wurde sogar durch das Detoniren einer Masse dieser Legirung verwundet.

der schwefligen Säure durch Wasserstoff im Entstehungsmomente gesagt haben (*Journal de pharmacie, Décembre* 1841).

Das beste Verfahren, wenn man concentrirte Zinkauflösungen erhalten will, besteht darin, dass man gehörig gewaschene schweflige Säure durch eine Reihe von zwei oder drei Woulff'schen Flaschen, die mit destillirtem Wasser angefüllt sind und auf deren Boden man Zinkspäne gebracht hat, leitet. Man bemerkt alsdann folgende Erscheinungen. Anfangs verliert das Metall seinen Glanz und bedeckt sich mit einer graulichen Schicht. Nachher färbt sich die Flüssigkeit, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, schwach gelb. Diese Färbung nimmt immer mehr zu und wird bald so stark wie die einer concentrirten Auflösung von chromsaurem Kali, und sie dauert so lange, als die schweflige Säure in grossem Ueberschusse in die Flüssigkeit tritt. Wenn die Entwickelung nachlässt, oder wenn in Folge der Steigerung der Temperatur das Metall sich schneller auflöst, so nimmt die Färbung ab, in dem ersteren Falle trübt sich die Flüssigkeit und es bildet sich in den Flaschen ein weisser pulveriger Absatz.

Wenn man alsdann die Operation unterbricht, oder wenn man die Flüssigkeit ruhig eine ziemlich lange Zeit hinstellt, z. B. eine Nacht, so wandelt sich dieses weisse Pulver in prismatische, weisse und glänzende Krystalle um, die sich an den Wänden der Flasche und an den nicht angegriffenen Metallstückchen gruppiren. Ehe wir weiter gehen, wollen wir die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieser Krystalle untersuchen.

Untersuchung der Krystalle. Es ist leicht, beträchtliche Mengen davon zu erhalten. Man braucht blos die zinkhaltige Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung zu überlassen, oder sie vorsichtig im Wasserbade zu concentriren. Es entwickeln sich alsdann Ströme von schwefliger Säure, und die Oberfläche dieser Flüssigkeit bedeckt sich alsdann mit einer dicken Schicht von Krystallen, deren Menge so lange zunimmt, als der Geruch des Gases sich wahrnehmen lässt.

Diese Krystalle können leicht gesammelt werden, und man kann sie mit Wasser waschen, ohne zu fürchten, dass man davon beträchtliche Mengen verliert, denn sie sind in diesem Auflösungsmittel fast unlöslich. Mit schwefliger Säure geschwängertes Wasser löst sie dagegen leicht auf, ohne sich zu färben, was beweist, dass sie in der zinkhaltigen Flüssigkeit durch den

Säureüberschuss zurückgehalten wurden. Alkohol löst sie nicht auf. Sie sind durchsichtig, farblos und geruchlos.

Säuren zersetzen sie und entwickeln daraus schweflige Säure ohne Absatz von Schwefel. Löst man sie in Chlorwasserstoffsäure auf und behandelt die Auflösung mit Chlorbaryum, so erhält man keinen Niederschlag.

Wenn man sie in einer Röhre über der Weingeistlampe erhitzt, so verlieren sie anfangs Wasser, nachher eine grosse Menge von schwefliger Säure, und man erhält einen sehr voluminösen Rückstand, der im warmen Zustande gelb, nach dem Erkalten dagegen weiss und nur reines Zinkoxyd ist.

So lange die Krystalle feucht sind, verwandelt die Luft sie schnell in schwefelsaures Salz. Sind sie aber trocken, so kann man sie sehr lange aufbewahren, ohne dass sie sich verändern.

Die vorher angeführten Thatsachen haben gezeigt, dass diese Krystalle nur Wasser, schweflige Säure und Zinkoxyd enthalten. Um sie zu analysiren, wurde das Zinkoxyd durch Wägen des Rückstandes von dem Glühen, die schweflige Säure durch Umwandeln des Salzes in schwefelsaures Salz vermittelst Jod und Beobachten der absorbirten Menge, das Wasser durch den Gewichtsunterschied bestimmt. Es würde schwer gewesen sein, dasselbe direct zu bestimmen, denn die schweflige Säure und das Wasser entwickeln sich fast bei derselben Temperatur.

Das Mittel einer grossen Anzahl von Glühungen gab 44,55 Proc., was den Rückstand des Zinkoxyds darstellt.

Andererseits:

I. 1 Gramme Salz absorbirte 1,38 Jod,
II. 1 — - — 1,40 -
III. 1 — - — 1,39 -

Diess stellt 0,355 schweflige Säure dar.

Dieses Salz hat in hundert Theilen folgende Zusammensetzung:

Schweflige Säure	35,50
Zinkoxyd	44,55
Wasser	19,95
	100,00.

Und seine Formel muss sein:

$$SO_2, ZnO, 2HO,$$

welche fordert:

Schweflige Säure	35,520
Zinkoxyd	44,557
Wasser	19,923
	100,000.

Untersuchung der Mutterlauge. Wenn die zinkhaltige Flüssigkeit so sehr als möglich durch Filtriren von dem schwefligsauren Zinkoxyde befreit ist, welches sie enthält, ist sie farblos, durchsichtig und geruchlos; sie hat eine sirupartige Consistenz und enthält kein schwefelsaures Salz, wofern sie nicht mit der Luft in Berührung gestanden hat und das schwefelsaure Salz in diesem letzteren Falle von der Oxydation des schwefligsauren Salzes herrührt. Denn die Flüssigkeit enthält in dem Augenblicke, wo man sie aus den Woulff'schen Flaschen entfernt, nicht die geringste Spur von Schwefelsäure. Diese Flüssigkeit kann, wenn sie noch mehr concentrirt wird, verschiedene Producte geben, je nach der Temperatur, bei der die Abdampfung vorgenommen wird.

Wenn man bei der Temperatur des Wasserbades abdampft, verliert die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit und nimmt von Neuem den Geruch der schwefligen Säure an. Die entstehenden Producte sind offenbar die Resultate einer völligen Zersetzung, auf die wir zurückkommen werden.

Wenn man die zinkhaltige Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung bei Zutritt der Luft und einer niedrigen Temperatur überlässt, so bleibt sie farblos. Sie trübt sich anfangs nicht und sie giebt neue Krystalle. Diess sind Krystalle von schwefelsaurem Zinkoxyd, das von dem schwefelsauren Salze herrührt, gemengt mit einer sehr concentrirten Lösung eines Salzes, welches bei der Behandlung mit den Säuren Schwefel abgiebt.

Dieses Salz ist in Alkohol löslich. Es scheint nicht krystallisiren zu können und zersetzt sich, wenn man es eintrocknen will. Die Zersetzung findet im luftleeren Raume wie in der Luft statt. Da wir genöthigt waren, seine Auflösung zu analysiren, so wandten wir zum ersten Male die Art von Analyse an, von der wir anderswo gesprochen haben.

1) Zehn Volumina dieser Flüssigkeit, mit Aetznatron versetzt, wurden abgedampft und mit rauchender Salpetersäure behandelt,

um die ganze Menge des Schwefels zu wissen, und gaben 3,977 schwefelsauren Baryt, 0,548 Schwefel.

2) Zehn Volumina derselben Flüssigkeit gaben beim Fällen mit Chlorbaryum 0,518 schwefelsauren Baryt, welcher das in der Flüssigkeit gebildete schwefelsaure Zinkoxyd darstellte.

3) Zehn Volumina absorbirten bei dem ersten Versuche 0,815 Jod, bei dem zweiten 0,816, und die Flüssigkeit bei dem letzteren gab bei der Behandlung mit Chlorbaryum 0,627 schwefelsauren Baryt.

4) Zehn Volumina gaben bei der Bestimmung der Basis 0,6578 Zinkoxyd. Man ersieht aus diesen Resultaten, dass die untersuchte Flüssigkeit ein Gemenge von schwefelsaurem, schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Zinkoxyd war. Denn wenn man von 3,977 schwefelsaurem Baryt, der den ganzen Schwefel darstellt, 0,627 von 0,029 schwefliger Säure und von 0,178 Schwefelsäure gegebenen schwefelsauren Baryt abzieht, so bleiben 3,07 übrig, welche den 0,423 Schwefel entsprechen.

Wenn man andrerseits von 0,6578 gefundenem Zinkoxyd 0,2163 wegnimmt, welche von der Schwefelsäure und der schwefligen Säure gesättigt werden würden, so hat man 0,4415 Zinkoxyd, und das Verhältniss zwischen dieser Menge von Oxyd und dem Schwefel ist dasselbe wie bei den unterschwefligsauren Salzen, nämlich 1 : 2.

Zu denselben Resultaten gelangt man, wenn die Menge des absorbirten Jods zur Basis der Berechnung genommen wird. Wirklich würden 0,441 Gr. Zinkoxyd in Verbindung mit der unterschwefligen Säure 0,6925 Jod absorbiren, und wenn man diese Zahl von 0,816 des bei dem Versuche angewandten Jods abzieht, so bleiben 0,123 Jod übrig, d. h. fast genau die zum Umwandeln von 0,029 schwefliger Säure in Schwefelsäure erforderliche Menge.

Durch diese Analyse geleitet, war es uns leicht, diese Resultate noch einleuchtender zu machen. Wirklich wurden bei Behandlung der sirupartigen zinkhaltigen Flüssigkeit mit wasserfreiem Alkohol reichliche weisse Flocken abgeschieden, welche ein Gemenge von schwefelsaurem und von schwefligsaurem Zinkoxyd waren, die fast vollständig durch Behandlung mit Wasser von einander getrennt werden konnten. Die durch die Filter durchsichtig hindurchgehende weingeistige Flüssigkeit hielt nicht

mehr die geringste Spur von diesen beiden Salzen zurück. Es war eine völlig reine Auflösung von unterschwefligsaurem Zinkoxyd $S_2 O_2 ZnO$, von dem sie alle Eigenschaften besass, sie war aber noch veränderlicher als die wässerige Auflösung. Sie konnte nicht allein nicht concentrirt werden, sondern sie war auch so wenig stabil, dass es unmöglich war, sie einen ganzen Tag in einer gehörig verkorkten Flasche aufzubewahren, ohne deutliche Zeichen einer Veränderung zu bemerken. Diese Flüssigkeit gab beim Analysiren folgende Resultate:

1) 10 Gr. Flüssigkeit absorbirten 1,121 Jod,
2) 10 Gr. Flüssigkeit gaben 0,714 Zinkoxyd,
3) 10 Gr. Flüssigkeit gaben 4,140 schwefelsauren Baryt.

Diese Resultate geben die folgenden Verhältnisse:
Schwefel, 4 Aeq. — Zinkoxyd, 2 Aeq. — absorbirtes Jod, 1 Aeq.

Diese Methode gestattete uns nur, das Verhältniss des Schwefels zur Basis und bis zu einem gewissen Puncte den Sauerstoff durch die Menge des absorbirten Jods zu erfahren. Wir mussten aber auf die Hoffnung verzichten, die Menge des Wassers zu bestimmen, welche dieses Salz zurückhalten kann, weil es uns unmöglich war, es im festen Zustande zu erhalten.

Es geht aus den von uns aufgezählten Thatsachen hervor, dass die Reaction der schwefligen Säure auf das Zink, wenn man sie von allen zufälligen Erscheinungen frei erhält, nur zwei Salze erzeugt, ein schwefligsaures und ein unterschwefligsaures. Sie kann daher durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$Zn_2 + 3\,(SO_2) = SO_2, ZnO + S_2 O_2, ZnO.$$

So vortrefflich diese Formel aber auch ist, um die Schlussresultate der Reaction begreiflich zu machen, stellt sie doch die complicirten Erscheinungen, welche auf einander folgen, nicht dar. Die Salze, deren Anwesenheit wir dargethan haben, werden nur in Folge einer Reihe von Zersetzungen erzeugt, auf die wir zurückkommen werden, aber erst dann, wenn das vergleichende Studium der Reaction der schwefligen Säure auf eine grosse Anzahl von Metallen uns allen zur Erörterung erforderlichen Stoff dargeboten hat.

Es bleibt uns jetzt noch übrig, von den zufälligen Producten zu sprechen. Wir haben schon von der Erzeugung des schwefelsauren Salzes auf Kosten der Luft gesprochen, so wie von der

des Schwefelwasserstoffes, wenn man unreine schweflige Säure anwendet. Es bleibt uns noch von der zufälligen Bildung des Schwefelzinkes zu sprechen übrig.

Die Chemiker, welche die Anwesenheit dieser Verbindung in den Producten der Reaction, mit der wir uns beschäftigen, beobachtet haben, glaubten, dass sich dieses Sulfür, von dem man übrigens nur sehr geringe Mengen sammeln kann, in dem Augenblicke bildet, wo die Heftigkeit der Reaction eine grosse Steigerung der Temperatur bewirkt. Wir können diese Meinung nicht theilen, denn wir haben niemals Sulfür erhalten können, welches auch die Temperatur war, so oft wir auch unter den von uns weiter oben beschriebenen Umständen die Operation vornahmen. Wenn man aber, statt auf das in Wasser getauchte Metall einen unaufhörlichen Strom von schwefliger Säure zu leiten, so dass dieses Gas immer im Ueberschusse vorhanden ist, Zinkstücke zu einer im voraus mit schwefliger Säure gesättigten Auflösung setzt, so kann die angewandte schweflige Säure nicht erneuert werden, die Reaction schreitet langsam vorwärts, und nach einigen Tagen findet man, ohne dass die Temperatur gestiegen ist, beständig mitten in dem Absatze von dem sich auf dem Boden der Flaschen bildenden schwefligsauren Zinkoxyd eine geringe Menge von Schwefelzink. Wir werden übrigens den Ursprung dieses Sulfürs erklären. Die Thatsache seiner Bildung wird selbst ein vortrefflicher Beweis für die Zersetzung des Wassers sein. Für den Augenblick wollen wir uns begnügen, darzuthun, dass sich dieses Sulfür nicht in Folge einer Temperaturerhöhung bildet, sondern blos, wenn die schweflige Säure aufhört, in der Flüssigkeit in grossem Ueberschusse vorhanden zu sein.

Jetzt, wo wir alle Producte, welche sich durch die Reaction der schwefligen Säure auf das Zink bilden können, angegeben haben, wollen wir uns mit der Zersetzung beschäftigen, welche das unterschwefligsaure Zinkoxyd erleidet, wenn man es zu concentriren sucht.

Diese Zersetzung ist eine der merkwürdigsten.

Concentration der Auflösung des unterschwefligsauren Zinkoxyds. Wir haben gesagt, dass das unterschwefligsaure Zinkoxyd nicht, ohne sich zu zersetzen, auf den festen Aggregatzustand

gebracht werden kann. Man braucht selbst nur seine Auflösung im Wasserbade zu erwärmen, um seine Natur zu verändern. Wenn es Sirupsconsistenz hat, so trübt es sich bei Steigerung der Temperatur, es bildet sich schweflige Säure in grosser Menge, ein reichlicher weisser Absatz sammelt sich auf dem Boden des Gefässes, schwammige Massen von Schwefel bilden sich und schwimmen auf der Flüssigkeit. Das von dem Schwefel abgeschiedene weisse Pulver trocknet beim Erhitzen in einer Glasröhre, ohne etwas Anderes als Wasser zu verlieren. Säuren, und besonders die Chlorwasserstoffsäure, lösen es auf, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, ohne Absatz von Schwefel. Es besitzt endlich alle Charaktere des Schwefelzinkes.

0,531 dieses weissen Pulvers verloren beim Erhitzen in einer Glasröhre bei ungefähr 140° 0,053 Feuchtigkeit.

0,49 von demselben Pulver gaben bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure 0,091 freien Schwefel und 0,420 schwefelsauren Baryt. Die durch Schwefelsäure von dem Barytüberschusse befreiten und mit kohlensaurem Kali behandelten Flüssigkeiten gaben 0,365 Zinkoxyd.

Diese Resultate leiten auf folgende Formel:

$$SZn, HO.$$

Die bis zur Trockne abgedampfte, nachher mit Wasser behandelte und durch Filtriren von dem unlöslichen Absatze befreite Flüssigkeit gab durch Concentriren eine grosse Menge von Krystallen von schwefelsaurem Zinkoxyd.

Das unterschwefligsaure Salz wird alsdann zerstört und die Producte dieser Zerstörung sind Schwefel, Schwefelzink, schweflige Säure und ein schwefelsaures Salz.

Um das Verhältniss zwischen der Menge des Sulfürs und der des gefällten Schwefels kennen zu lernen, wurde der ganze, aus einer zinkhaltigen Flüssigkeit erhaltene Absatz auf ein Filter gesammelt, und das in diesem Absatze enthaltene Zink, so wie der Schwefel, wurden besonders bestimmt.

0,5 dieses Gemenges gaben bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure ein Schwefelkügelchen, welches 0,154 wog, und die mit Chlorbaryum behandelte Flüssigkeit gab 0,555 schwefelsauren Baryt, welche 0,0765 Schwefel darstellen.

Der gesammte Schwefel beträgt 0,2305.

0,4 von demselben Gemenge gaben 0,22 Zinkoxyd, welche 0,176 metallisches Zink darstellen.

Diess macht

in hundert Theilen:		in Aequivalenten:	
Schwefel	46	Schwefel	2 Aeq.
Zink	44	Zink	1 —

Diese Analyse beweist, dass in diesem Gemenge das Verhältniss des Schwefels zu diesem Metalle ist wie 2 zu 1. Die Hälfte des Schwefels ist blos beigemengt. Denn in den meisten Fällen vereinigt er sich im Momente der Zersetzung des unterschwefligsauren Zinkoxyds zu Flocken und kann mechanisch daraus abgeschieden werden.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass das unterschwefligsaure Zinkoxyd, indem es sich concentrirt, eine Zersetzung erleidet, welche durch die Formel dargestellt werden kann:

$$2\,(S_2\,O_2\,ZnO) = S + SZn + SO_3\,ZnO + SO_2.$$

Die meisten unterschwefligsauren Metallsalze erleiden, wenn sie in die nämlichen Umstände versetzt werden, eine ähnliche Zersetzung, und mit Unrecht wiederholt man in den chemischen Schriften, dass das unterschwefligsaure Bleioxyd, in Folge eines langen Siedens in Wasser, sich nur in Schwefelblei und schwefelsaures Bleioxyd umwandelt. Es entwickelt sich ausserdem immer schweflige Säure, und man würde wahrscheinlich freien Schwefel finden, wenn man den Rückstand untersuchte.

Die Zersetzungsphänomene, welche wir beschrieben haben, erfolgen nur in sehr concentrirten Flüssigkeiten und können bei der Erzeugung der Spuren von Sulfür, von denen wir schon gesprochen haben, keinen Einfluss haben. Diese muss, wie wir schon gesagt haben, einer andern zufälligen Ursache beigemessen werden. Wir stützen uns um so mehr auf diese Thatsache, als wir bald sehen werden, dass die Sulfüre die Hauptproducte der Wirkung der schwefligen Säure auf Metalle sind, die hinsichtlich aller ihrer chemischen Eigenschaften sich dem Zinke nähern.

Ehe wir die Geschichte der Einwirkung der schwefligen Säure auf das Zink beendigen, bleiben uns noch einige Worte zu sagen übrig. Es ist ziemlich merkwürdig, zu bemerken, dass bei der vorausgehenden Zersetzung, wenn man das Zinksulfür bei Seite setzt und alle anderen beobachteten Producte sammelt, indem man annimmt, dass sie alle zusammen verbunden sind, das

Product genau ein Aequivalent Zinksalz darstellt, welches dem Kalisalze von Langlois entspricht:

$$S_3 O_5 . ZnO.$$

Nach Allem, was wir von der Unterschwefelsäure wissen, könnte sie nicht, wenn sie bei dieser Reaction im Momente der Abscheidung des Sulfürs entsteht, unter den Umständen der Operation bestehen, und sie würde sich zersetzen, indem sie zugleich Schwefel, ein schwefelsaures Salz und schweflige Säure erzeugte. Es würde daher rationell sein, anzunehmen, dass diese Producte von der Zersetzung eines schwefelunterschwefelsauren und nicht des unterschwefligsauren Salzes herrührten. Obgleich wir das schwefelunterschwefligsaure Zinkoxyd nicht haben krystallisirt erhalten können, so glauben wir doch seine Bildung annehmen zu müssen, und wir gründen diese Meinung auf folgende Thatsachen: Wenn man eine Auflösung von unterschwefligsaurem Zinkoxyd sich selbst überlässt, so concentrirt sie sich immer mehr, bis sie zu dem Grade von Sättigung gelangt ist, den sie nicht überschreiten kann, ohne zerstört zu werden. Alsdann trübt sie sich und es bildet sich auf dem Boden der Flaschen ein reichlicher weisser Absatz. Aber die Flüssigkeit bleibt geruchlos und es entwickelt sich ungeachtet des Niederschlages keine schweflige Säure. Man kann auf diese Weise die Flüssigkeiten mehrere Wochen lang aufbewahren, indem sie immer geruchlos bleiben und sich mehr und mehr trüben. Es tritt ein Moment ein, wo man den Geruch von schwefliger Säure wahrnimmt. Sobald aber dieser Augenblick nicht gekommen ist, bildet sich nur ein Niederschlag aus Schwefelzink und er enthält keinen Schwefel. Denn setzt man zu der Flüssigkeit verdünnte Chlorwasserstoffsäure zu, so wird sie völlig durchsichtig. Hierzu kommt noch, dass sie sich nach einigen Secunden von Neuem in Folge eines Absatzes von Schwefel trübt. Aber dieser neue Absatz rührt von der Zersetzung des unterschwefligsauren Salzes her, und es tritt ein leicht zu beobachtender, keinen Zweifel übrig lassender Zeitpunct des Stillstehens ein*).

*) Dieser Versuch kann besonders mit dem unterschwefligsauren Cadmiumoxyd leicht angestellt werden, denn von allen unterschwefligsauren Salzen, die wir untersucht haben, eignet es sich am besten zu dieser Art von Zersetzung, auf die wir übrigens zurückkommen werden.
Das unterschwefligsaure Nickeloxyd ist weit weniger veränderlich.

Dieser Versuch ist schlagend, und wir glauben, dass er hinreicht, um auch Andere zu der Ueberzeugung zu bringen, es sei hier der Ort, zu erinnern, dass Alles, was man von der schwefelhaltigen Unterschwefelsäure weiss, geeignet ist, auf die Annahme zu leiten, dass die Verbindungen dieser Säure mit den Metalloxyden nicht sehr stabil sind. Das doppelt-schwefelhaltige unterschwefelsaure Zinkoxyd in Auflösung zersetzt sich grossentheils bei freiwilliger Verdunstung, und die Analogie dieser Säure mit der von Langlois lässt uns glauben, dass das einfach-schwefelhaltige unterschwefelsaure Zinkoxyd sich eben so verhalten würde.

(Fortsetzung folgt.)

LVIII.

Ueber das in der käuflichen Schwefelsäure aufgelöste schwefelsaure Bleioxyd und die Unfällbarkeit seines Metalles als Sulfür durch Schwefelwasserstoff.

Von

Alph. Dupasquier.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. Août* 1843. *p.* 103.)

Wenn man einen Strom von Schwefelwasserstoff in mit ihrem Gewichte Wasser verdünnte Schwefelsäure leitet, oder wenn man von der wässerigen Auflösung dieses Gases in dieselbe giesst, so fällt nur Zinn nieder, welches darin aufgelöst ist, so wie Arsenik, wenn sie dasselbe enthält. Wirklich enthält der in diesem Falle gebildete Niederschlag kein Schwefelblei. Das in der käuflichen Schwefelsäure auch enthaltene Eisen befindet sich bekanntlich als schwefelsaures Eisenoxydul darin, auf welches der Schwefelwasserstoff ohne Wirkung ist.

Die Nichtbildung von Schwefelblei in diesem Falle liess mich, ganz entgegen der allgemein angenommenen Meinung, glauben, dass die käufliche Schwefelsäure kein schwefelsaures Bleioxyd enthalte, und dass folglich dieses Salz darin ganz unlöslich ist. Als ich mich aber durch Versuche davon zu überzeugen suchte, leiteten mich die Thatsachen auf eine ganz entgegengesetzte Meinung. Ich verfuhr dabei auf folgende Weise:

1) Ich brachte frisch gefälltes schwefelsaures Bleioxyd in ein Glas und bedeckte dasselbe mit mehreren Centimetern concentrirter Schwefelsäure. Das Ganze wurde ungefähr sechs Monate der Luft ausgesetzt und blos von Zeit zu Zeit die Säure und das schwefelsaure Bleioxyd geschüttelt. Nach dieser Zeit bedeckte die Säure, welche durch die Absorption der Feuchtigkeit der Luft sehr verdünnt worden war, immer den Absatz von schwefelsaurem Bleioxyd. Nachdem diese Säure durch ruhiges Stehenlassen wieder ganz hell geworden war, wurde sie der Einwirkung eines Stromes von Schwefelwasserstoff unterworfen, welcher sie durchaus nicht färbte und auch keinen Niederschlag von Schwefelblei darin bewirkte.

2) Ich kochte Schwefelsäure von 50° über schwefelsaurem Bleioxyd eine Stunde lang. Nachher wiederholte ich denselben Versuch mit concentrirter Säure von 66°. Nachdem die beiden Flüssigkeiten durch ruhiges Stehenlassen hell geworden waren, wurden sie durch einen Strom von Schwefelwasserstoff behandelt, welcher darin weder Färbung noch einen Niederschlag von Schwefelblei bewirkte.

Diese Versuche können, wie man sieht, auf den Schluss leiten, dass selbst concentrirte Schwefelsäure sogar bei der Temperatur des Siedens kein schwefelsaures Bleioxyd auflöst und dass die käufliche Schwefelsäure keins enthält. Als ich aber die Säure, welche mit dem schwefelsauren Bleioxyd gekocht worden war, mit Wasser (nachdem sie durch ruhiges Stehenlassen hell geworden war) mengte, so sah ich mit Erstaunen, dass sich ein ziemlich reichlicher weisser Niederschlag bildete, welchen ich nur dem Umstande beimessen konnte, dass die Säure das darin aufgelöste schwefelsaure Bleioxyd abgab. Diese Erscheinung ist ganz dem Niederfallen des in concentrirter Schwefelsäure aufgelösten schwefelsauren Baryts ähnlich.

Ich goss alsdann von der wässerigen Auflösung des Schwefelwasserstoffes in die mit Wasser behandelte Säure, und während noch der Niederschlag, welcher sich durch diese Mengung beider Flüssigkeiten gebildet hatte, in Suspension war, wurden weder der Niederschlag noch die Flüssigkeit durch den Schwefelwasserstoff braun gefärbt. Daraus schloss ich, dass Schwefelsäure im Ueberschusse die Bildung von Schwefelblei hindere,

wovon ich mich durch folgende Versuche nachher völlig überzeugt habe.

Ich brachte schwefelsaures Bleioxyd in ein Glas, bedeckte nachher dieses Salz mit ungefähr 3 Centimetern concentrirter Schwefelsäure und schüttelte, um beide zu vermengen. Wurde dieses Gemenge nachher der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes entweder in Gasform oder in wässeriger Auflösung unterworfen, so blieb es *vollkommen weiss*. Ich erhielt dasselbe Resultat, wenn ich Schwefelwasserstoff auf mit schwefelsaurem Bleioxyd gekochte und mit diesem unlöslichen Salze gemengte Schwefelsäure reagiren liess. In beiden Fällen fand weder Bildung von Schwefelblei noch auch nur eine Färbung der Flüssigkeit statt.

Um alsdann zu beweisen, dass die Färbung entweder des nicht aufgelösten oder des in der Säure in Auflösung gehaltenen schwefelsauren Bleioxyds nicht durch die Wirkung der Anwesenheit eines Ueberschusses von Schwefelsäure stattgefunden hatte, stellte ich folgende zwei Versuche an:

1) Ich wusch den Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd mit destillirtem Wasser und behandelte ihn mit Schwefelwasserstoff. *Sogleich wurde er schwarz.*

2) Ich sättigte die mit schwefelsaurem Bleioxyd gekochte Schwefelsäure mit ganz reinem Kali. In diesem Zustande *färbte ein Strom von Schwefelwasserstoff die Flüssigkeit sogleich schwarz* und es bildete sich bei ruhigem Hinstellen ein *Absatz von Schwefelblei.*

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich Folgendes:

1) Das schwefelsaure Bleioxyd kann sich in geringer Menge in concentrirter Schwefelsäure auflösen.

2) Schwefelwasserstoff ist sowohl auf das in einem grossen Ueberschusse von Schwefelsäure aufgelöste als auch auf das dieser Säure mechanisch beigemengte schwefelsaure Bleioxyd ohne Wirkung.

3) Daher kann der Schwefelwasserstoff nicht dazu dienen, die Anwesenheit des schwefelsauren Bleioxyds in der käuflichen Schwefelsäure zu ermitteln.

4) Concentrirte und siedende Schwefelsäure löst schwefelsaures Bleioxyd auf, welches sie grossentheils abgiebt, und das niederfällt, wenn man die saure Auflösung mit Wasser mengt.

Der Schwefelwasserstoff reagirt sogleich und giebt augenblicklich Schwefelblei, mag nun das schwefelsaure Bleioxyd in der Säure aufgelöst sein oder nicht, wenn man die überschüssige Schwefelsäure mit einer alkalischen Basis sättigt. Hieraus geht ganz klar hervor, dass der Ueberschuss von Schwefelsäure die Reaction des Schwefelwasserstoffes auf das Bleioxyd des schwefelsauren Salzes hindert.

LIX.

Untersuchungen über das Narcotin und seine Zersetzungsproducte.

Von

Wöhler.

(Gött. gel. Anzeigen. 50. 51. Stück. 1844.)

Die Untersuchung, über welche das Folgende ein kurzer Bericht ist, wurde aus dem allgemeinen Gesichtspunct unternommen, dass vielleicht die bis jetzt noch wenig gekannten Zersetzungsverhältnisse der vegetabilischen Salzbasen Aufschluss über die eigentliche Constitution und Entstehungsweise dieser merkwürdigen Classe von Körpern geben könnten. Aus mehreren Gründen wurde zunächst das Narcotin gewählt. Bei Gegenwart einer Säure oxydirenden Einflüssen ausgesetzt, zerfällt es in eine stickstofffreie Säure, in eine organische Base und in Kohlensäure. Am besten bewirkt man diese Zersetzung, indem man eine Auflösung von Narcotin in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure mit fein geriebenem Mangansuperoxyd erhitzt, so lange sich noch Kohlensäuregas entwickelt. Die neue Säure hat den Namen Opiansäure, die neue Base den Namen Cotarnin erhalten.

1. *Opiansäure.* Sie ist bereits vor einigen Jahren gemeinschaftlich von Liebig und dem Verf. entdeckt und in d. Gött. gel. Anzeigen 1842. St. 138 kurz charakterisirt worden. Sie setzt sich beim Erkalten des obigen Gemisches als eine gelbe Masse von feinen Krystallen ab. Durch Behandlung mit unterchlorigsaurem Natron erhält man sie leicht vollkommen farblos. Sie krystallisirt in dünnen schmalen, oft baumförmig verzweigten oder con-

centrisch strahlig vereinigten Prismen, schmeckt nur schwach bitterlich, ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, in viel grösserer Menge in siedendem, so dass eine heiss gesättigte Lösung beim Erkalten zu einem Krystallnetz erstarrt. Sie schmilzt bei 140°, ohne dabei Wasser zu verlieren. Sie ist nicht flüchtig, zieht sich aber so an den Wänden des Gefässes hinauf, dass sie überdestillirt. Sie verbrennt mit Flamme, ihr Dampf riecht aromatisch und erinnert an den Geruch des erhitzten Narcotins.

Durch den Einfluss der Wärme erleidet sie eine sehr merkwürdige Veränderung. Die geschmolzene Säure bleibt noch mehrere Stunden lang weich, durchsichtig, terpentinähnlich. Dann fängt sie an, von der Oberfläche aus milchweiss zu werden und zu erhärten, jedoch nur so langsam, dass man, ähnlich wie bei der arsenigen Säure, in grösseren geschmolzenen Stücken noch nach Tagen einen durchsichtigen weichen Kern findet. Sie ist nun in Wasser und in Alkohol, ja sogar in verdünnten Alkalien unlöslich geworden. Uebergiesst man sie, wenn sie noch klar und amorph ist, mit Wasser, so wird sie milchweiss, und kocht man sie damit, so verwandelt sie sich in eine weisse erdige Masse, von der sich nur höchst wenig auflöst, das sich beim Erkalten in weissen, amorph aussehenden Flocken wieder abscheidet. Die Analyse hat gezeigt, dass die geschmolzene unlösliche Säure dieselbe quantitative Zusammensetzung hat wie die krystallisirte. Die Erklärung dieser Isomerie folgt weiter unten.

Die Analysen der Opiansäure und ihres Silber- und Blei-Salzes haben für die krystallisirte Säure die Formel $\dot{H} + C_{20} H_8 O_9$ gegeben. In den Salzen wird das Wasser durch 1 Atom Base vertreten. Das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist = 2502,23.

Die Opiansäure bildet mit *Baryt*, *Bleioxyd* und *Silberoxyd* in Wasser lösliche, sehr gut krystallisirende Salze mit in der Wärme abscheidbarem Krystallwasser.

2. *Opianäther*. Dieser Körper konnte nicht durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung von Opiansäure in Alkohol erhalten werden. Er entsteht aber sehr leicht, wenn man statt der Salzsäure schweflige Säure anwendet. Aus der durch Verdunsten concentrirten Lösung krystallisirt er in feinen, farblosen, bündel- und kugelförmig vereinigten Prismen. Er ist ohne Geruch und fast ohne Geschmack. In kaltem Wasser ist er

unlöslich. Damit erwärmt, schmilzt er nahe bei 100° zu einem klaren, schweren Liquidum, das beim Erkalten unter starker Zusammenziehung zu einer weissen, strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Zwischen zwei Schalen ist er sublimirbar. Längere Zeit mit Wasser gekocht, löst er sich allmählig auf, indem er sich in Alkohol und Opiansäure verwandelt. Mit kaustischem Kali geschieht diess sehr rasch. Die Analysen bestätigten, dass er opiansaures Aethyloxyd ist $= C_4 H_5 O + C_{20} H_8 O_9$.

3. *Opiammon.* Es ist ein Product der Metamorphose des opiansauren Ammoniaks. Es entsteht schon beim Verdunsten seiner Auflösung. Vollständig geschieht die Verwandlung, wenn man die eingetrocknete Salzmasse vorsichtig und gleichförmig etwas über 100° erhitzt, so lange als noch Ammoniak weggeht. Zuletzt ist sie in ein blass citronengelbes Pulver verwandelt. Diess ist das Opiammon. In ganz reinem Zustande ist es wahrscheinlich farblos. Bei starker Vergrösserung erscheint es krystallinisch. In Wasser ist es ganz unlöslich. Erhitzt man es aber mit Wasser bis zu 150°, so löst es sich klar auf und beim Erkalten krystallisirt Opiansäure in einer Lösung von opiansaurem Ammoniak. Beim Erhitzen schmilzt das Opiammon leicht und zieht sich an den Wänden hinauf, ohne sich zu verflüchtigen. Von verdünnten heissen Säuren wird es nicht verändert.

Nach den damit gemachten Analysen kann seine Zusammensetzung durch die empirische Formel: $C_{40} H_{17} N O_{16}$ ausgedrückt werden. Es entsteht also dadurch, dass von der Zusammensetzung von 2 Atomen opiansaurem Ammoniumoxyd 4 Atome Wasser und 1 Aequiv. Ammoniak austreten.

4. *Xanthopénsäure.* Sie ist eine stickstoffhaltige Säure, die durch Einwirkung der Alkalien auf das Opiammon entsteht und durch die gelbe Farbe ihrer Salze charakterisirt ist. Eine Lösung von kaustischem Kali wirkt nicht im ersten Augenblick auf das Opiammon. Aber bald fängt es an, sich mit einer urangelben Farbe aufzulösen, unter gleichzeitiger Entwickelung von Ammoniak. Kocht man, bis diess aufgehört hat, so hat man eine gelbe Lösung von xanthopénsaurem und opiansaurem Kali. Durch Salzsäure wird die Xanthopénsäure in gelben Flocken gefällt und kann abfiltrirt werden, ehe noch die Opiansäure aus der heissen Flüssigkeit krystallisirt. Bei dieser Einwirkung des Alkali's ge-

hen nur $\frac{3}{4}$ des Stickstoffes vom Opiammon weg. — Die Xanthopénsäure ist ein citronengelbes krystallinisches Pulver, sie ist schmelzbar, in den Alkalien löst sie sich mit urangelber Farbe auf. Mit Natron-Kalk erhitzt, entwickelt sie Ammoniak. Ihre Zusammensetzung ist nicht untersucht.

5. *Opianschweflige Säure.* Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Opiansäure. Letztere wird von der heissen Wasserlösung der schwefligen Säure in grosser Menge aufgenommen, ohne beim Erkalten herauszukrystallisiren. Die Auflösung hat einen ganz eigenthümlichen bitterlichen Geschmack und hinterlässt noch lange einen eigenen süsslichen Nachgeschmack. Die kohlensauren Salze von Bleioxyd und Baryterde lösen sich in der Flüssigkeit auf und bilden damit wohl krystallisirende, durch ihren Glanz ausgezeichnete Salze. Sie reducirt Selen aus seleniger Säure und Gold aus Goldchlorid.

Wird die Auflösung der Opiansäure in der schwefligen Säure bei gelinder Wärme verdunstet, so bleibt die neue Verbindung als eine fein krystallinische, durchscheinende Masse zurück. Sie ist ganz geruchlos. Uebergiesst man sie aber mit Wasser, so wird sie milchweiss und bekommt einen starken Geruch nach schwefliger Säure. Die sich abscheidende weisse Substanz ist unveränderte Opiansäure. Doch ist diese Zersetzung stets nur partiell.

Die mit dem Blei- und dem Barytsalz angestellten Analysen haben gezeigt, dass die Zusammensetzung dieses Körpers durch die Formel $\dot{H} + C_{20} H_6 O_7 \ddot{S}_2$ ausgedrückt werden kann. Das Wasseratom repräsentirt die Basen in den Salzen. Auf die Betrachtung ihrer eigentlichen Zusammensetzungsweise kommt der Verf. nachher zurück.

6. *Sulfopiansäure*, eine organische Schwefelverbindung, entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf in Wasser aufgelöste Opiansäure bei einer Temperatur von höchstens 70°. Es entsteht eine allmählig zunehmende Trübung, die wie präcipitirter Schwefel aussieht. Der Körper, der sich hierbei abscheidet und in den die ganze Opiansäure verwandelt wird, ist die neue Verbindung. Erst nach tagelanger Einwirkung des Gases ist die Bildung vollendet. Die Sulfopiansäure

scheidet sich als ein gelbliches Pulver ab. Erhitzt man dann die Flüssigkeit zum Sieden, so schmilzt der Niederschlag zu einem blassgelben klaren Oel zusammen, das zu Boden sinkt und beim Erkalten erstarrt.

In diesem Zustande bildet die Sulfopiansäure eine amorphe durchsichtige Masse von schwefelgelber Farbe. Noch unter 100° erweicht sie, bei 100° ist sie völlig flüssig. Stärker erhitzt, zersetzt sie sich und stösst einen starken schwefelgelben Rauch aus, der sich zu feinen, gelben, in Alkohol leicht löslichen Krystallnadeln condensirt. Sie verbrennt mit Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. In Alkohol ist sie mit gelber Farbe vollständig löslich. Selbst beim freiwilligen Verdunsten bleibt sie, sobald sie geschmolzen war, wieder amorph zurück. War aber bei ihrer Bildung die Temperatur so getroffen, dass der Niederschlag nicht erweichen konnte, so krystallisirt sie aus Alkohol in feinen, durchsichtigen, blassgelben Prismen. Sie erleidet also bei ihrem Schmelzpunct eine ähnliche Veränderung wie die Opiansäure. Von den Alkalien wird sie mit gelber Farbe aufgelöst und durch Säuren daraus wieder als gelbe Emulsion gefällt, und zwar ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Nach einiger Zeit jedoch enthalten diese Lösungen gebildetes Schwefelalkali. Im noch unveränderten Zustande geben sie mit Blei- und mit Silber-Salzen bräunlich-gelbe Niederschläge, die sich bei der Siedehitze in schwarze Schwefelmetalle verwandeln.

Die Sulfopiansäure ist nach der Formel $\dot{H} + C_{20} H_8 O_7 S_2$ zusammengesetzt. Sie kann also zunächst als wasserhaltige Opiansäure betrachtet werden, worin 2 Sauerstoffatome durch 2 Schwefelatome vertreten sind, ihre Bildung ist also ganz einfach.

Die Existenz und Zusammensetzung dieser aus der Opiansäure entspringenden Körper scheinen über die wahre Natur dieser Säure Aufschluss zu geben. Durch den Einfluss der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffes werden offenbar aus ihrer Zusammensetzung die Elemente von 2 Atomen Wasser ausgeschieden, an deren Stelle aequivalente Mengen von schwefliger Säure oder von Schwefelwasserstoff eintreten. Dem Verf. scheint es am einfachsten anzunehmen, dass, ausser dem durch Basen vertretbaren Wasseratom, auch diese beiden Atome Wasser als solches in der Opiansäure enthalten seien, in einer Ver-

bindungsweise, in der sie nicht durch Basen ausgeschieden werden können, so wenig wie der in der Benzoëschwefelsäure enthaltene organische Körper sich bei ihrer Vereinigung mit Basen von der Schwefelsäure trennt. Der Verf. hält die Opiansäure für eine copulirte oder gepaarte Säure, welche als Paarling 2 Atome Wasser enthält, an dessen Stelle schweflige Säure und Schwefelwasserstoff als andere Paarlinge treten können. Auch das Opiammon muss dann als in diese Reihe gehörend betrachtet werden; es ist eine gepaarte Verbindung von 2 Atomen Opiansäure $2 \times (C_{20} H_6 O_7)$ mit 1 Aeq. Ammoniak und 2 Aeq. Wasser, d. h. eine Verbindung von 1 Atom wassergepaarter und 1 Atom ammoniakgepaarter Opiansäure. Die folgenden Formeln geben ein Bild von dieser Vorstellungsweise. Das herausgestellte Wasseratom ist das durch Basen vertretbare Wasser.

Opiansäure = $\dot{H} + (C_{20} H_6 O_7 + \dot{H}_2)$.
Opianschweflige Säure = $\dot{H} + (C_{20} H_6 O_7 + \ddot{S}_2)$.
Sulfopiansäure = $\dot{H} + (C_{20} H_6 O_7 + \dot{H}_2)$.
Opiammon = $(C_{20} H_6 O_7 + H_2) + (C_{20} H_6 O_7 + \dot{N}H_3)$.

Das letztere könnte auch als zweifach-opiansaures Ammoniumoxyd betrachtet werden = $(\dot{N}H_4 + C_{20} H_6 O_7) + (\dot{H} + C_{20} H_6 O_7)$. Aber es ist gewiss, dass es kein Salz ist.

Ist diese Ansicht richtig, so wird es in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch das Narcotin selbst in diese Reihe gehöre und ein dem Opiammon analog zusammengesetzter Körper sei, in welchem in dem eben angegebenen Sinne Opiansäure präexistirend angenommen werden kann.

Die geschmolzene und dadurch unlöslich gewordene Opiansäure ist wahrscheinlich ein ganz anderer, mit der krystallisirten Opiansäure aber isomerischer Körper, dadurch entstanden, dass sich die Opiansäure unter dem Einfluss der Wärme die Elemente der 2 Wasseratome assimilirt hat. Besteht er, wie die mikroskopische Betrachtung zu zeigen scheint, aus zweierlei Körpern, so müssen diese, wie die Analyse zeigt, zusammen genommen die Zusammensetzung der krystallisirten Opiansäure haben.

7. *Hemipinsäure.* Sie entsteht durch höhere Oxydation der Opiansäure. Sie ist = $\dot{H} + C_{10} H_4 O_6$. Aus 1 Atom Opiansäure entstehen also, durch Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff, 2 Atome Hemipinsäure. Diese Oxydation wird bewirkt, indem man

Opiansäure oder unmittelbar auch Narcotin mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure erwärmt. Es ist aber schwer, die Verhältnisse so zu treffen, dass die entstehende Säure nicht ihrerseits wieder zerstört wird. Auch durch Einwirkung von Braunstein auf eine Lösung von Narcotin in überschüssiger Salzsäure wurde sie erhalten.

Die Hemipinsäure krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis und schief angesetzter Endfläche. Die Krystalle enthalten 2 Atome Wasser, die noch unter 100° weggehen. Sie hat nur schwachen Geschmack, ist aber in Wasser viel leichter löslich als die Opiansäure. Sie schmilzt bei 180° und ist wie Benzoësäure in glänzenden Blättern sublimirbar. Mit Ammoniak bildet sie ein leicht lösliches, krystallisirbares Salz. Ihr Silbersalz ist unlöslich und bildet einen weissen pulverigen Niederschlag. Es ist $= \dot{A}g + C_{10} H_4 O_5$.

8. *Cotarnin*, eine neue organische Base, die mit der Opiansäure aus dem Narcotin gebildet wird. Sie enthält den Stickstoff des Narcotins. Sie ist in der rothgelben Flüssigkeit enthalten, aus der sich die Opiansäure abgesetzt hat. Man fällt sie daraus durch Platin- oder durch Quecksilber-Chlorid, zersetzt das gefällte Cotarnin-Doppelsalz durch Schwefelwasserstoff und das so erhaltene salzsaure Cotarnin durch Barythydrat.

Das Cotarnin wurde als eine grossstrahlige, tief gelbe Masse erhalten. Es ist sowohl in Alkohol als in Wasser leicht löslich mit einer intensiv gelben Farbe. Es schmeckt sehr bitter und reagirt schwach alkalisch. Beim Erhitzen schmilzt es und verkohlt sich unter Verbreitung eines unangenehmen Geruchs. Sein salzsaures Salz ist amorph, seine Lösung wird sowohl durch Gerbsäure als durch Platin- und durch Quecksilber-Chlorid gefällt. Das Platin-Doppelsalz ist röthlichgelb und krystallinisch, das Quecksilber-Doppelsalz blassgelb und sehr krystallinisch. Beide sind in heissem Wasser löslich, scheinen aber bei längerer Einwirkung desselben eine Veränderung zu erleiden.

Aus der Analyse dieser Salze ging hervor, dass das Cotarnin wahrscheinlich $= C_{26} H_{13} NO_5$ ist. Doch bedarf seine Zusammensetzung noch einer genaueren Untersuchung.

Nimmt man Regnault's Formel für die Zusammensetzung des Narcotins an $= C_{49} H_{24} NO_{15}$, so würde dasselbe bei der

Zersetzung durch Mangansuperoxyd aus diesem 6 Atome Sauerstoff aufnehmen und damit bilden:

1 Atom Cotarnin	=	$C_{26} H_{13} NO_5$
1 At. wasserhaltige Opiansäure	=	$C_{20} H_9 O_{10}$
2 At. Kohlensäure	=	C_2
2 At. Wasser	=	H_2
		$C_{48} H_{24} NO_{15}$.

9. *Humopinsäure*, ein Product von der Zersetzung des Narcotins in der Wärme. Geschmolzen und bis zu 220° erhitzt, zersetzt sich dasselbe auf einmal, unter starker Aufquellung, in Ammoniakgas und in eine braune, blasige Substanz, die im Wesentlichen aus Humopinsäure besteht. Durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, Auflösen in kaustischem Kali und Fällen mit Salzsäure wurde sie gereinigt.

Die Humopinsäure ist eine dunkelbraune, amorphe Substanz. Sie schmilzt beim Erhitzen und verbrennt mit leuchtender Flamme, unter Verbreitung eines narcotinartigen Geruchs. Sie ist sowohl in verdünnten Säuren als in Wasser ganz unlöslich. Von Alkohol wird sie mit tief gelbrother Farbe aufgelöst. Mit den Alkalien bildet sie tief safrangelbe Lösungen. Diese geben mit Baryt- und Blei-Salzen dunkelbraune, gelatinöse Niederschläge. Lässt man die Humopinsäure längere Zeit mit Wasser sieden, so wird sie in Ammoniak unlöslich, und bei ihrer Auflösung in Kali oder Alkohol hinterlässt sie einen schwarzbraunen Körper, der wahrscheinlich nichts Anderes als Humin ist.

Die Analysen haben es zweifelhaft gelassen, ob die Humopinsäure = $C_{48} H_{23} O_{17}$ oder $C_{40} H_{20} O_{14}$ ist. Der ersteren Formel liegt Regnault's Formel für das Narcotin, der letzteren Liebig's Formel zu Grunde, mit der Annahme, dass sich bei ihrer Bildung 1 Aeq. Ammoniak vom Narcotin ausscheidet und dass sie bei der Behandlung mit Alkali 2 Atome Wasser aufgenommen habe.

In der rohen Humopinsäure findet man übrigens stets noch, wahrscheinlich als secundäres Product, eine Base, die von Narcotin und Cotarnin bestimmt verschieden, aber nicht näher untersucht ist. Sie giebt mit Platin- und Quecksilber-Chlorid krystallinische Doppelsalze.

10. *Apophyllénsäure*, eine stickstoffhaltige Säure. Sie wurde nur ein einziges Mal erhalten und ist wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct des Cotarnins. Mit Krystallwasser bildet sie farblose, sehr scharfe Rhombenoctaëder, parallel mit der Basis und mit perlmutterglänzender Fläche leicht spaltbar. Noch unter 100° verlieren sie Wasser und werden milchweiss. In Wasser ist sie nur schwer und langsam löslich. Aus einer siedend heiss gesättigten Lösung krystallisirt sie ohne Krystallwasser in einer anderen Form. Sie schmeckt schwach sauer, etwas zusammenziehend. Beim Erhitzen schmilzt sie und verkohlt sich unter Entwickelung eines alkalisch reagirenden, ölartigen Körpers, der, seinem Geruch nach, nichts Anderes als *Chinolein* sein kann. Ihr Ammoniaksalz krystallisirt. Es giebt weder mit Baryt- noch mit Blei-Salzen einen Niederschlag. Ihr Silbersalz scheidet sich nach einigen Augenblicken in feinen, weissen, sich kugelförmig gruppirenden Krystallnadeln ab. Beim Erhitzen verpufft es so lebhaft wie oxalsaures Silber.

11. *Einwirkung von Kalihydrat auf Narcotin.* Das Narcotin erleidet beim Erhitzen mit einer sehr concentrirten Kalilauge, ohne dabei, wie es scheint, in irgend einer Form Kohlenstoff oder Stickstoff zu verlieren, eine merkwürdige Veränderung, die offenbar darin besteht, dass es in einen elektronegativen, mit Basen verbindbaren Körper verwandelt wird, der aber so leicht in Narcotin zurückgeht, dass bis jetzt kein Versuch zu seiner Isolirung glücken wollte. Höchst wahrscheinlich beruht diese Verwandlung auf dem Austritt der Elemente von Wasser, durch deren Wiederaufnahme wieder Narcotin entsteht. Man könnte diesen Körper Narcotinsäure nennen.

Das Kalisalz entsteht, wenn man Narcotin mit einer sehr concentrirten Kalilauge bis zum Sieden erhitzt und diess unter häufigem Umschütteln längere Zeit fortsetzt. Das Narcotin schmilzt zu einem gelblichen, ölähnlichen, untersinkenden Körper, der auch nach dem Abgiessen der Lauge und nach dem Erkalten diese Form behält. Er ist nun in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung schmeckt sehr bitter. Erhitzt man sie, so trübt sie sich, und beim Sieden erfüllt sie sich mit einem voluminösen Niederschlag von feinen Krystallnadeln, die unverändertes Narcotin sind. Aber erst nach längerem Kochen und starker Verdünnung wird auf diese Weise alles Narcotin wieder hergestellt. Die

Flüssigkeit enthält dann freies Kali und eine geringe Menge einer sie gelb färbenden Substanz, die ohne Zweifel ein durch Einfluss der Luft entstandenes unwesentliches Product ist. In Alkohol ist das narcotinsaure Kali ebenfalls sehr leicht löslich; beim Verdunsten bleibt es amorph zurück. In dieser Lösung erhält es sich unverändert. Vermischt man sie mit Wasser, so setzt sie nach einiger Zeit krystallisirtes Narcotin ab. Vermischt man die Wasserlösung mit einer Säure, so findet man darin sogleich ein Narcotinsalz. Baryt- und Kalksalze werden nicht davon gefällt. Mit essigsaurem Bleioxyd bildet sie einen sehr voluminösen blassgelblichen Niederschlag, der in Alkohol löslich ist. In dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wurden zweierlei krystallisirte Körper erhalten; der eine war Narcotin, der andere verwandelte sich in Narcotin bei allen Versuchen, die zu seiner Isolirung angestellt wurden. Diese Bleiverbindung enthielt nahe an 38 Procent Bleioxyd. Diess giebt für die Narcotinsäure = 2284 Atomgewicht, was ungefähr die Hälfte vom Atomgewicht des Narcotins = 4673 ist. Es wäre also denkbar, dass sich das Atom des Narcotins durch die Einwirkung der Base in 2 Atome Narcotinsäure theilte. Nimmt man an, dass dabei zugleich die Elemente von 2 Atomen Wasser austreten, so wäre das Atomgewicht der Narcotinsäure = 2224, was sich der gefundenen Zahl ziemlich nähert.

12. *Einwirkung von Chlor auf Narcotin und Opiansäure.* Der Verf. theilt in diesem Abschnitt verschiedene Verhältnisse mit, die vielleicht bei künftigen Forschungen über die vegetabilischen Basen benutzt werden können, die aber hier übergangen werden, da sie zu keinen präcisen Resultaten geführt haben.

LX.

Ueber das Wesen der Fäulniss und Gährung.

Von

Dr. ***Helmholtz.***

(Müller's Archiv für Phys. etc. 1843. S. 453.)

Ueber den Grund der sogenannten freiwilligen Zersetzungsprocesse des Lebens beraubter organischer Substanzen sind bisher unter Chemikern und Physiologen höchst widersprechende

Ansichten herrschend gewesen. Beide Theile hatten sich überzeugt, dass solche Stoffe nicht in Fäulniss oder Gährung übergehen, wenn sie in verschlossenen Gefässen ohne Zutritt der Luft bis zum Siedepuncte erhitzt werden; Gay-Lussac zeigte ausserdem, dass auch ohne Anwendung einer erhöhten Temperatur die Gährung des Traubensaftes vermieden werden könne, wenn man die Beeren bei sorgfältigem Abschluss der Luft unter Quecksilber auspresst. Es stimmten deshalb Alle darin überein, dass jene Zersetzungen keine freiwilligen seien, sondern dass erst der Zutritt eines andern in der Atmosphäre enthaltenen Agens den Anstoss dazu geben müsse. Da es sich nun fand, dass ein Theil des hinzugetretenen Sauerstoffes sich mit den Bestandtheilen der organischen Stoffe verbinde, so glaubten sich die meisten Chemiker zu dem Schlusse berechtigt, dass eben der Sauerstoff durch seine hervorstechende Verwandtschaft zu diesen Stoffen den Anstoss zum Zersetzungsprocesse gebe, entweder indem durch Oxydation Substanzen entständen, welche durch katalytische Kraft das Zerfallen der Masse bewirken, oder indem nach Liebig's Theorie der Gährung die chemische Bewegung, welche mit der Oxydation (Verwesung) verbunden sei, sich auf die übrigen Atome fortpflanze und sich in diesen bei nicht hinreichendem Sauerstoffzutritt als blosse Metamorphose der Verbindung darstelle.

Daneben war es jedoch längst bekannt, dass sich in allen faulenden thierischen und pflanzlichen Substanzen mikroskopische Organismen in ungeheurer Zahl bilden, man hatte bei dem Streite über die *generatio aequivoca* auf das Sorgfältigste die Bedingungen, unter welchen sich dieselben entwickeln, bestimmt und gefunden, dass, sobald ein ausgekochter, fester oder flüssiger, organischer Stoff nur mit ausgekochtem Wasser und ausgeglühter Luft in Berührung kommt, weder Fäulniss noch Entwickelung von Organismen bemerkt wird, dass sich beide aber sehr bald einstellen, sobald auch nur ein Minimum von einem jener Stoffe hinzutritt, ohne vorher die Siedehitze passirt zu haben; dass ferner auch durch Beimischung starker chemischer Agentien, wie der Säuren, der schweren Metallsalze, stets jene beiden Processe zugleich verhindert oder aufgehoben werden. Die immer mehr ausgebreitete Anwendung des Miskroskopes lehrte bald auch die Existenz bestimmter Organismen bei der weinigen und sauren

Gährung der Zuckersäfte, des Alkohols, der Milch u. s. w. kennen. Besonders wurde Schwann's Beobachtung von der vegetabilischen Natur der Hefe von grosser Wichtigkeit, weil dieselbe eine sehr constante Form darbietet und sich durch Uebertragung der Pflanzenzellen auch in reiner Zuckerlösung, die sonst nicht gährungsfähig ist, Gährung hervorbringen lässt. Auch von diesem Processe wies Schwann nach, dass er durch ausgeglühte Luft nicht eingeleitet werden kann. In Betracht der so stetigen Verbindung zwischen den Zersetzungsprocessen und der Entwickelung mikroskopischer Organismen, so wie der Gleichheit der Mittel, durch welche beide Vorgänge zerstört werden, kamen viele Physiologen zu der Ansicht, dass die Zersetzung nur Folge des Lebensprocesses sei, dass sich jene Organismen von den zersetzten Materien genährt und die Zersetzungsproducte durch die Secretionen von sich gegeben hätten.

Von vielen unserer grössten Chemiker wurden jedoch die meisten Facta, worauf sich diese Ansicht stützt, ignorirt und als physiologische Phantasien betrachtet. Die vegetabilische Natur der Hefe verwarfen sie, sich auf eine Beobachtung Ehrenberg's stützend, dass auch unorganische Niederschläge sich zuweilen zu rosenkranzförmigen und ästigen Figuren aneinanderreihen. Dagegen sind in neuerer Zeit entwickeltere Formen gährungerregender Vegetabilien bekannt geworden, wie sie sich namentlich in gährendem diabetischen Harn finden, welche durch Bildung grösserer, länglicher, kernhaltiger Zellen, durch deutliche Entwickelung kugeliger Sporenkörner keinen Zweifel über ihre vegetabilische Natur lassen und welche ebenfalls fähig sind, wie ich mich selbst überzeugt habe, in Zuckerwasser Gährung hervorzubringen. Gegen die Versuche, durch welche dargethan wird, dass geglühte Luft unfähig sei, diese Zersetzungsprocesse einzuleiten, wirft Liebig in der letzten Ausgabe seiner Agricultur-Chemie ein, dass überhaupt thierische Stoffe in reinen Gefässen viel langsamer faulen als in solchen, welche durch organische Reste verunreinigt sind; Harn und Fleisch soll sich in sorgfältig gereinigten Gefässen 2—3 Wochen ohne bemerkbare Veränderung erhalten. Letzteres habe ich jedoch nie gesehen, wenigstens traten im Laufe des letzten, ziemlich warmen Sommers selbst in ausgekochten Gefässen und Stoffen, sobald sie auch nur einige Minuten nach dem Erkalten frei mit der Luft in Berührung

gewesen waren, stets nach 24 bis 72 Stunden die ersten Zeichen der Fäulniss unverkennbar ein; ausserdem lässt es sich durch ganz einfache, leicht auszuführende Versuche so stringent beweisen, als überhaupt nur ein chemisches Experiment beweisen kann, dass geglühte Luft vollkommen unfähig ist, Fäulniss oder Gährung hervorzurufen.

Die Methode, deren ich mich bediente, ist folgende: Ein Glaskolben, der verschiedene organische Substanzen, Theile von Thieren, Fleischstücke, klare Leimlösung oder Traubensaft enthielt, wurde durch einen ganz mit Siegellack überzogenen Kork verschlossen, durch welchen zwei dünne, rechtwinkelig gebogene, dicht neben einander verlaufende Glasröhren führten, deren eine in eine enge Spitze ausgezogen, die andere aber horizontal in einem rechten Winkel abgebogen war, um als Saugrohr zu dienen. Nachdem die Flüssigkeit des Kolbens so weit zum Kochen gebracht war, dass aus beiden Röhren die Dämpfe stark ausströmten, wurde die eine durch etwas Siegellack geschlossen und die andere während des Erkaltens des Kolbens durch eine Spiritusflamme an einer Stelle bis zum Glühen erhitzt, und nach vollständiger Erkaltung wurde mit der Flamme bis zum Ende des Rohrs allmählig hinabgegangen und das letztere gleichfalls mit Siegellack verschlossen. Die dabei eingeströmte Luft war meist bald nach der vollendeten Abkühlung vollständig ihres Sauerstoffes beraubt, wie ich mich durch Untersuchung derselben mittelst Phosphors überzeugte. Waren die angewandten Flüssigkeiten klar, z. B. Glutinlösungen, so entstand dabei ein ganz geringer Niederschlag, übrigens blieb die Flüssigkeit ungeändert. Um nun neuen Sauerstoff hinzuzubringen, erhitzte ich die beiden nebeneinanderlaufenden Röhren an einer Stelle, öffnete dann beide Enden und sog leise durch das zweite gebogene Rohr die Luft aus dem Kolben aus, wobei von aussen neue durch die enge Oeffnung des ersten langsam einströmte und die erhitzte Stelle desselben passirte. Auf diese Art konnten beliebige Quantitäten Luft in beliebigen Zwischenzeiten hineingeschafft werden. Die einzige Veränderung, die an den organischen Materien sichtbar wurde, war eine geringe Vermehrung des Niederschlags; übrigens waren dieselben selbst in den heissesten Zeiten des Sommers nach 8 Wochen an Geruch, Geschmack, Ansehen und in ihrem Verhalten gegen Reagentien unverändert; liess man aber

auch nur eine geringe Menge ungeglühter Luft ein, oder war der Verschluss des Kolbens nicht ganz fest, so entstand meist schon nach 2 bis 4 Tagen Fäulniss in ihren gewöhnlichen Erscheinungen mit Infusorienbildung.

Als das empfindlichste Reagens gegen die Fäulniss zeigte sich mir für diese und andere Versuche eine mit Lakmus gefärbte klare Glutinlösung; denn ehe noch durch den Geruch die Fäulniss mit Sicherheit erkannt werden konnte, äusserte sie sich schon durch eine Desoxydation und Entfärbung des Pigments. Die Farbe des letzteren stellt sich schnell wieder her, wenn man die Flüssigkeit in flachen Gefässen der Luft aussetzt, oder sie mit derselben schüttelt; in geschlossenen oder engen Gefässen verschwindet sie aber sehr bald wieder, bleibt dagegen, wenn man die Fäulniss durch Kochen unterbricht, unverändert, bis die letztere wieder von Neuem eintritt. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass sich die Flüssigkeit auch ohne Fäulniss entfärbt, wenn sich darin feste Fleischtheile befinden, oder durch Oxydation eine grössere Menge eines festen Niederschlages gebildet wird, weil sich dann der Farbstoff mit diesem verbindet; dann färbt sich die Flüssigkeit auch durch Sauerstoffzutritt nicht wieder. Mit dem Mikroskope findet man in der durch Fäulniss entfärbten Flüssigkeit eine fein granulirte Masse, welche sich bei 400maliger Vergrösserung als eine Zusammenhäufung kleiner Kügelchen erkennen lässt, und grössere stabförmige Thiere, welche sich langsam und um ihre Längenaxe rotirend fortbewegen.

Uebrigens darf man das hier aufgefundene Factum zunächst nur auf die Zersetzungen der stickstoffhaltigen näheren Organbestandtheile der lebenden Wesen beziehen, namentlich auf die proteïnhaltigen und leimartigen Verbindungen, indem die langsamen Zersetzungen anderer Stickstoffverbindungen unabhängig vom Zutritt der Luft auch in verschlossenen und ausgekochten Gefässen vor sich gehen. Ich habe in dieser Beziehung bis jetzt erst den Harnstoff und die Cyanwasserstoffsäure untersucht. Ersteren stellte ich, um ihn ganz frei von andern thierischen Stoffen zu erhalten, aus dem cyansauren Ammoniak dar; seine Zersetzung in kohlensaures Ammoniak unterscheidet sich schon dadurch wesentlich von der Fäulniss, dass sie in der Siedehitze schneller vor sich geht als bei gewöhnlicher Temperatur. Ich verschloss die Lösungen der beiden genannten Stoffe in zugeschmolzenen

Glasröhren und legte sie so in kochendes Wasser; sie zersetzten sich eben so schnell wie andere Theile derselben Lösungen, welche frei mit der Luft in Berührung waren. Ist Harn in ausgekochten Gefässen eingeschmolzen, so geht diese langsame Zersetzung des Harnstoffes vor sich, ohne eine faulige Zersetzung der übrigen thierischen Stoffe hervorzurufen.

Um noch auf eine andere Methode die Einwirkung des Sauerstoffes auf organische Stoffe zu untersuchen, schloss ich Fleisch, Leimlösungen, Traubensaft ausgekocht ein und bewirkte durch einen mittelst Platindrähte hindurchgeleiteten elektrischen Strom eine Wasserzersetzung, aber auch hier war das entwickelte Sauerstoffgas nicht im Stande, Fäulniss oder Gährung hervorzubringen. Dieses Resultat widerspricht einem Versuche von Gay-Lussac, welcher in unter Quecksilber ausgepresstem Traubensafte durch den elektrischen Strom Gährung hervorgerufen haben will; es kann aber auch bei der gewissenhaftesten Reinigung der Gefässe, des Quecksilbers etc., wie es sich bei den Untersuchungen über *generatio aequivoca* zeigte, kein Experiment bindende Kraft haben, wobei irgend ein Theil des Apparates, oder irgend eine der angewandten Substanzen nicht vorher bis zur Siedehitze erwärmt ist. Dasselbe lässt sich einwenden gegen die Versuche desselben ausgezeichneten Chemikers, bei denen nach der Einbringung einer geringen Quantität Sauerstoffes Gährung entstand, Versuche, auf welche Liebig ein besonderes Gewicht legt, weil sich nicht einsehen liesse, wie in das zur Gasentwickelung gebrauchte Manganhyperoxyd oder chlorsaure Kali organische Keime hineinkommen könnten.

Aus allen diesen Experimenten geht hervor, dass weder der Oxydationsprocess, noch die der Fäulniss ähnliche freiwillige Zersetzung des Harnstoffes, noch die mächtige chemische Bewegung, welche durch den elektrischen Strom hervorgerufen wird, im Stande sind, die Fäulniss oder Gährung einzuleiten. Auch kann keiner der gewöhnlichen, durch Siedehitze nicht veränderlichen Bestandtheile der Atmosphäre den Anstoss geben, weder Stickstoff noch Kohlensäure, noch Wasserstoff oder das neuerdings von Liebig nachgewiesene Ammoniak. Uebrig bleiben nur noch zwei Substrate, denen wir diese Wirkung zuschreiben können, nämlich die in der Luft verbreiteten Exhalationen fauliger Substanzen, wie sie von Liebig zugleich mit dem Ammoniak

aus dem Regenwasser abgeschieden sind, oder die Keime organischer Wesen, auf deren allgemeine Verbreitung man aus den Erscheinungen scheinbarer *generatio aequivoca* schliessen muss. Die einwohnende Thätigkeit beider wird durch die Siedehitze aufgehoben und beiden können wir die Fähigkeit zuschreiben, Fäulniss zu erregen; möglicherweise könnten die Anhänger der *generatio aequivoca* auch den ersteren die Fähigkeit zuschreiben, Organismen zu erzeugen, sie gleichsam als gasförmig verbreitete Zeugungsstoffe betrachten. Die Frage, welches dieser Agentien das wirksame sei, hat durch Liebig's geistvolle Deductionen eine grosse Wichtigkeit nicht nur für die organische Chemie, sondern auch für die Lehre von den Contagien und Miasmen erlangt. Ich habe deshalb fäulnissfähige Stoffe so abzusperren gesucht, dass der Zutritt auch noch so kleiner fester Körperchen, wie es die Keime mikroskopischer Organismen sind, verhindert werde, nicht aber der von flüssigen oder gasförmigen Stoffen. Durch chemische Mittel konnte die Trennung beider Agentien nicht gelingen, weil dieselben stets Fäulniss und Leben zugleich zerstören, aber sie ist mir vollständig auf rein mechanischem Wege gelungen, indem ich in abgesperrte fäulnissfähige Flüssigkeiten durch eine Blase hindurch mittelst der Endosmose faulende Flüssigkeiten oder reines Wasser eintreten liess. Zu diesem Ende überband ich eine Oeffnung einer tubulirten Vorlage mit einem Stück Blase und leitete aus der anderen eine Glasröhre mit ausgezogener Spitze heraus, brachte die zu untersuchenden Substanzen in der Vorlage zum Sieden, erhitzte während der Abkühlung derselben das Rohr, schmolz es endlich zu und setzte die Blase in eine fäulnissfähige Flüssigkeit oder in Wasser. Oder noch einfacher: ich füllte ein etwas weites Reagirgläschen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ganz an, band eine Blase mit Einschluss möglichst weniger Luft über, erhitzte es vorsichtig bis 100° C., wobei sich die kleinste Schadhaftigkeit der Blase durch Austritt der innen stark gepressten Flüssigkeit zu erkennen gab, und stellte es nach vollendeter Abkühlung umgekehrt in eine andere Flüssigkeit. Die Fäulniss trat in diesen Fällen in der eingeschlossenen Substanz fast eben so schnell ein wie in einer nicht abgesperrten, gab sich durch den bekannten widerlichen Geruch und Geschmack, durch Entfärbung des Lakmus, Entwickelung von Gasarten aus Proteïnverbindungen, durch Verwandlung

des Leims in extractive Materien zu erkennen, dagegen ist das Ansehen einer auf diese Weise faulenden Flüssigkeit ein durchaus anderes; dieselbe bleibt nämlich vollkommen klar, Fleischstücke zerfliessen nicht zu einem trüben Brei, sondern behalten trotz der von ihnen ausgehenden Gasentwickelung vollständig ihre Structur, sogar bis zu den Querstreifen der Primitivbündel, werden consistenter, wie ganz hartgekochtes Eiweiss, und bei der mikroskopischen Untersuchung findet man nicht die geringste Spur von Infusorien oder regelmässigen feinen vegetabilischen Bildungen, die sich sonst in so grosser Menge zu zeigen pflegen. Dass hier nicht blos eine Transfusion der Fäulnissproducte von aussen in den inneren Raum stattfindet, lässt sich am besten daran erkennen, dass die Gasentwickelung von Fleischstücken, sobald sie einmal angefangen hat, nicht aufhört, auch wenn man das Gefäss aus der äusseren Flüssigkeit herausnimmt und die Blase durch eine Schicht Siegellack vor der Berührung mit der Luft schützt. Das hierbei entwickelte Gas wird zu $\frac{2}{3}$ von kaustischem Kali absorbirt und schwärzt schnell eine Bleisalzlösung. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Fäulniss unabhängig von dem Lebensprocesse bestehen kann und nur in der Form durch diesen geändert wird, dass zu ihrer Einleitung der Zutritt faulender Flüssigkeiten oder Dünste hinreicht, und dass organische Wesen nur dann entstehen, wenn die Möglichkeit des Zutritts fester Körper (also auch organischer Keime) vorhanden ist.

Dieselben Versuche habe ich an Weinmost angestellt, wobei ich die den eingeschlossenen Most abschliessende Blase in eben solchen gleichfalls ausgekochten Most stellte. Letzterer ging in 36 bis 48 Stunden in heftige Gährung über, die in 8 Tagen grösstentheils vollendet war, der abgesperrte Most dagegen zeigte durchaus keine Veränderung, keine Hefebildung und keine Gasentwickelung. Durch Endosmose vermehrte sich sein Volumen etwas, und er nahm einen leicht weinigen Geruch und Geschmack an; entfernte man die äussere Flüssigkeit, so nahm sein Volumen nicht weiter zu, auch war im Verlaufe von 8 Tagen durchaus keine weitere Veränderung zu bemerken. Wurde nach Ablauf dieser Zeit das Gefäss geöffnet, so trat die Gährung später nicht so leicht ein, wie in ganz frischem Most, entwickelte sich aber sehr schnell beim Zusatz der geringsten Menge gährender Flüssigkeit. Die weinige Gährung ist demnach an den Zutritt eines

festen Körpers gebunden, der durch die Blase zurückgehalten wird und unter welchem wir uns nur die Hefe denken können, deren vegetabilische Natur nicht mehr zu bezweifeln ist. Dem Fäulnissprocesse entspricht in den Fruchtsäften die sogenannte schleimige Gährung, welche mit üblen Gerüchen und meist mit Schimmelbildung verbunden ist und unter solchen Umständen eintritt, welche die Ausbildung der weinigen Gährung verhindern.

Die Ansicht, welche sich aus diesen Resultaten von der Fäulniss bildet, ist folgende:

1) Die Fäulniss ist ein Zersetzungs-Process der proteïnhaltigen und leimartigen Materien, der sich von ähnlichen Zersetzungsprocessen anderer stickstoffhaltiger Verbindungen, z. B. derer des Cyans, durch die Fähigkeit unterscheidet, sich auf andere Massen derselben Stoffe fortzupflanzen, und nie anders als durch eine solche Fortpflanzung, vielleicht auch aus dem Lebensprocesse zu entstehen scheint. Von diesen primären Zersetzungen sind jedoch die secundären anderer nicht fäulnissfähiger Stoffe, welche faulenden Flüssigkeiten zugemischt sind, zu unterscheiden.

2) Sie kann unabhängig vom Leben bestehen, bietet aber den für die Entwickelung und Ernährung von lebenden Wesen fruchtbarsten Boden dar und wird dadurch in ihren Erscheinungen modificirt. Eine solche, durch Organismen modificirte und an diese gebundene Fäulniss ist die Gährung.

3) Sie gleicht dem Lebensprocesse auffallend durch die Gleichheit der Stoffe, in denen sie ihren Sitz hat, durch ihre Fortpflanzungsfähigkeit, durch die Gleichheit der Bedingungen, welche zu ihrer Erhaltung oder zu ihrer Zerstörung nöthig sind.

LXI.

Ueber die Producte der trocknen Destillation der Schwefelcyanmetalle.

Von

C. Gerhardt.

(*Compt. rend. No.* 4. 22. *Janv.* 1844.)

Die Ausarbeitung meines *Précis de Chimie organique* hat mir die Gelegenheit dargeboten, mich mit den so interessanten Körpern zu beschäftigen, welche Liebig bei der trocknen Destillation der Schwefelcyanmetalle erhalten hat. Dieses Studium hat mich mehrere Irrthümer entdecken lassen, welche sich in allen chemischen Schriften wiederholt finden und die besonders die Geschichte dieser Körper verwirren. Man wird indessen sehen, dass ihre zahlreichen Metamorphosen sich einer grossen Einfachheit erfreuen.

Wenn man Schwefelcyanquecksilber destillirt, so bildet sich Schwefelkohlenstoff, Zinnober, so wie der orangefarbene Körper, welchem Liebig den Namen *Mellon* gegeben hat. Dieser letztere enthält C_3N_4. Ganz vor Kurzem hat Herr Völckel die Richtigkeit dieser Formel bestätigt, aber es ist auch unmöglich, derselben eine andere zu substituiren; auch die Bildung des Mellons aus anderen Verbindungen stimmt völlig überein mit der Liebig'schen Formel. Die Abscheidung des Mellons aus dem Schwefelcyanquecksilber geht auf folgende Art vor sich:

$$4C\,HgNS = CS_2 + 2Hg_2\,S + C_3\,N_4\ *).$$

Wenn man im Oelbade Wöhler's Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure $C_2H_2\,N_2\,S_3$ erhitzt, so zersetzt sie sich vollständig, indem sich Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und ein Rückstand bildet, aus welchem eine stärkere Hitze Schwefel austreibt mit Zurücklassung eines grauen Körpers, welcher noch Mellon enthält:

$$2C_2\,H_2\,N_2\,S_3 = CS_2 + 2H_2\,S + C_3\,N_4 + S_2.$$

Diess Mellon spielt nicht die Rolle eines Radicals. Es löst sich auf in kaustischem Kali, ohne Wasserstoff zu entwickeln, und die Essigsäure präcipitirt aus der Auflösung weisse Flocken der

*) C = 75, H = 6,25, N = 87,5. Die Oxyde sind, analog dem Wasser H_2O, durch Pb_2O, Hg_2O, Ag_2O etc. bezeichnet.

Hydromellonsäure L. Gmelin's. Aber diese Säure enthält Sauerstoff als integrirenden Theil. Das Mellonür des Bleies, welches man erhält durch Vermischung des Kalisalzes mit salpetersaurem Bleioxyd, besteht aus C_3 (HPb) N_4 O + 2Aq, wie die Analysen von Gmelin beweisen. Die 14,5 Proc. Krystallisationswasser, die in dem Salze enthalten sind, werden bei dem Trocknen ausgetrieben; aber das trockne Salz ist noch sauerstoffhaltig. Uebrigens ist es auch unmöglich, dass es anders sei, denn das Mellon bindet direct die Elemente des Kali's (KH) O, wie es zum Beispiel bei dem Isatin der Fall ist bei seiner Umwandlung in ein isatinsaures Salz, oder mit dem Campher bei seiner Verwandlung in die Campholate von Delalande. Man hat also:

Hydromellonsäure $C_3 H_2 N_4 O$,
Mellonür des Kali's C_3 (HK) $N_4 O$,
Mellonür des Bleies C_3 (HPb) $N_4 O$.

Das, was beweist, dass die Hydromellonsäure nicht die Zusammensetzung besitzt, welche ihr die Theorie der Radicale zutheilt, ist, dass dieser Körper beim Erhitzen in einer Glasröhre Mellon und Wasser giebt, so wie auch cyanwasserstoffsaures Ammoniak, welches durch eine secundäre Einwirkung des Wassers auf die Elemente des Mellons hervorgebracht wird. Man hat daher:

$$C_3 H_2 N_4 O = C_3 N_4 + H_2 O.$$

Man sieht auch aus dem Vorhergehenden, dass das ganz reine und völlig trockne Mellon kein Mellonür bei der Einwirkung des Kali's wird geben können, denn woher sollte alsdann der Wasserstoff kommen, welchen das Mellonür des Kali's enthält?

Eine kochende Auflösung von Kali greift das Mellon an, mit Entwickelung von Ammoniak, und verwandelt es in ein Salz, aus dem die Säuren Cyanursäure präcipitiren. Diese Zersetzung erklärt sich aus der Aufnahme der Elemente des Kali's oder des Wassers, wenn man will; denn:

$$C_3 N_4 + 3H_2 O = NH_3 + C_3 H_3 N_3 O_3,$$
$$C_3 N_4 + 3(KH)O = NH_3 + C_3 K_3 N_3 O_3.$$

Wir wollen jetzt das Verhalten des schwefelcyanwasserstoffsauren Ammoniaks bei der trocknen Destillation betrachten. Diess Salz giebt Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und einen graulich gefärbten Rückstand, welchem Liebig den Namen *Melam* beigelegt hat. Dieser Körper ist, nach meinen Versuchen, nur ein Gemenge von Mellon und dem von dem be-

rühmten Chemiker zu Giessen *Melamin* genannten Alkaloïde; er besitzt alle einem solchen Gemenge eigenthümlichen Charaktere. Wenn das Melamin $C_3 H_6 N_6$ enthält, so hat man:

$$4CHNS,NH_3 = CS_2 + 2H_2S + 2NH_3 + C_3 H_6 N_6.$$

Die Gegenwart des Mellons in diesem Rückstande erklärt sich, wenn man bedenkt, dass das Melamin selbst bei einer erhöhten Temperatur sich in Mellon und in Ammoniak zerlegt:

$$C_3 H_6 N_6 = 2NH_3 + C_3 N_4.$$

Unter dem Einflusse der Alkalien oder von concentrirten Säuren nimmt das Melamin die Elemente des Wassers auf, verliert dagegen Ammoniak und verwandelt sich nach einander in Ammelin, Ammelid und in Cyanursäure:

$C_3 H_6 N_6 + H_2O = NH_3 + C_3 H_5 N_5 O$, Ammelin.

$C_3 H_6 N_6 + 2H_2O = 2NH_3 + C_3 H_4 N_4 O_2$, Ammelid.

$C_3 H_6 N_6 + 3H_2O = 3NH_3 + C_3 H_3 N_3 O_3$, Cyanursäure.

Das Ammelin und das Ammelid selbst verwandeln sich also zuletzt in Cyanursäure. Die Formel, welche Liebig dem Ammelid beilegt, wird nicht beibehalten werden. Bei Einwirkung der Wärme liefern das Ammelin und das Ammelid auch Mellon; man hat nämlich:

$$C_3 H_5 N_5 O = NH_3 + H_2O + C_3 N_4,$$
$$C_3 H_4 N_4 O_2 = 2H_2O + C_3 N_4.$$

Nichts ist einfacher als diese Metamorphosen; es handelt sich immer um die Aufnahme oder die Ausstossung der Elemente des Wassers und des Ammoniaks, wie bei der Mehrzahl der organischen Reactionen.

Aber was die drei Alkaloïde Liebig's noch interessanter macht, ist, dass sie die Amide darstellen, welche den drei Ammoniaksalzen der Cyanursäure entsprechen. Diese letztere, in ihrer Eigenschaft als dreibasische Säure, verbindet sich mit dem Ammoniak, indem sie giebt:

$C_3 H_3 N_3 O_3$, NH_3, ein einbasisches Salz,

$C_3 H_3 N_3 O_3$, $2NH_3$, ein zweibasisches Salz,

$C_3 H_3 N_3 O_3$, $3NH_3$, ein dreibasisches Salz,

auf dieselbe Art, wie die Oxalsäure, welche zweibasisch ist, ein *Oxalate ammoniacal* (genannt saures Salz) bildet, und ein *Oxalate biammoniacal* (genannt neutrales Salz). Bekanntlich verwandeln sich diese beiden Oxalate in Amide, indem sie die Elemente des Wassers verlieren:

$C_2 H_2 O_4$, NH_3 — H_2O = Oxaminsäure von Balard,
$C_2 H_2 O_4$, $2NH_3$ — $2H_2O$ = Oxamid von Dumas.

Wendet man diese Gleichungen auf die drei cyanursauren Salze an, so erhält man:

$C_3 H_3 N_3 O_3$, NH_3 — H_2O = $C_3 H_4 N_4 O_2$, Ammelid,
$C_3 H_3 N_3 O_3$, $2NH_3$ — $2H_2O$ = $C_3 H_5 N_5 O$, Ammelin,
$C_3 H_3 N_3 O_3$, $3NH_3$ — $3H_2O$ = $C_3 H_6 N_6$, Melamin.

Die Umwandlung dieser drei Alkaloïde in Ammoniak und in Cyanursäure, unter dem Einflusse von concentrirten Säuren und Alkalien, beweist, wie mir scheint, die Richtigkeit meiner Ansicht. Wenn man dieselbe annimmt, so muss man freilich die Hypothese des Amidogens für die Erklärung der Reactionen fahren lassen. Es ist diess übrigens der Weg, den ich in meinem Buche befolgt habe, und Alles erweckt bei mir den Glauben, dass diese Ansicht mit Vortheil das so vage und so verworrene System ersetzen wird, welches sich auf die hypothetischen Radicale gründet.

LXII.

Untersuchungen über die Elementarzusammensetzung der verschiedenen Holzarten und über den jährlichen Ertrag eines Hectares Waldung.

Von

E. Chevandier.

1. *Abhandlung.* (Auszug des Verfassers.)

(*Compt. rend. No.* 4. 22. *Janv.* 1844.)

Meine Versuche haben bisher zu den folgenden Resultaten geführt.

1) Die mittlere jährliche Production zweier Hochwaldungen von Buchen, in dem bunten Sandstein belegen, beträgt ungefähr 9 Cubikmeter (*stères*) auf das Hectare.

2) Das mittlere Gewicht an trocknem Holz, welches in diesen Wäldern auf jedem Hectare jährlich erzeugt wird, beträgt 230,000 Kilogramme.

3) Der Kohlenstoff, welcher in dem auf 1 Hectare erzeugten Holze enthalten ist, wiegt bis zu 1800 Kilogrammen.

4) Das Gewicht des freien Wasserstoffes in dem auf 1 Hectare erzeugten Holze beträgt bis zu 26 Kilogrammen jährlich.

5) Das Gewicht des Stickstoffes in dem auf 1 Hectare erzeugten Holze steigt bis zu 34 Kilogrammen jährlich.

6) Das Gewicht der Asche in dem auf 1 Hectare erzeugten Holze steigt bis zu 50 Kilogrammen jährlich.

7) Ein unter diesen Umständen wachsender Wald würde die über ihm befindliche Luftsäule in 9 Jahren ihrer Kohlensäure völlig berauben.

Ich will jetzt in der Kürze die Art und Weise angeben, wie diese Resultate gefunden worden sind.

Bei der Ausführung dieser die Waldungen betreffenden Untersuchungen vom analytischen Gesichtspuncte aus, ist die erste Aufgabe für jede Substanz, das Gewicht ihres Cubikmeters im trocknen Zustande und ihre Elementar-Zusammensetzung zu erforschen.

Sodann folgt die Bestimmung der wirklich erzeugten Masse, das heisst des mittlern jährlichen Ergebnisses von einem Hectare Waldung, an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Asche; ferner die Vergleichung dieses jährlichen Ergebnisses hinsichtlich verschiedener Waldungen und mit den durch den Ackerbau ausgebeuteten Ländereien.

Endlich die Analyse der Asche, welche, abgesehen davon, dass sie an und für sich von Interesse sein kann, von einer ganz neuen und bedeutenden Wichtigkeit sein wird, wenn man sie vergleicht mit derjenigen des Bodens, auf welchem das Holz gewachsen ist, um auf diese Weise einige Aufklärung zu erhalten, sowohl über den Einfluss, welchen die Zusammensetzung des Bodens auf die Vegetation ausübt, als über die Nothwendigkeit einer Bodenbearbeitung in der Silvicultur wie in der Agricultur, eine Nothwendigkeit, von der man bisher nur eine sehr unklare Vorstellung zu haben scheint.

Meine Versuche haben sich erstreckt auf über 600 Cubikmeter Eichen, Buchen, Weissbuchen, Birken, Zitterpappel, Eschen, Weiden, Tannen und Fichten, welche während des letzten Winters in dem Bezirke des vogesischen Sandsteins, des bunten Sandsteins und des Muschelkalks geschlagen worden sind, und auf alle die Umstände und Verhältnisse der Lage und des Bodens,

welche mir 4000 Hectare Waldung gewähren, die meiner Direction anvertraut sind.

Die Berechnungen über das mittlere jährliche Ergebniss beziehen sich auf Zeiträume, welche variiren zwischen 25 und 80 Jahren, und umfassen ungefähr 15000 Hectare, die belegen sind in der Gegend von Donòn, an der Westseite der Vogesen in dem vogesischen und bunten Sandsteine, und in dem Bezirke des Muschelkalks und der bunten Mergel, die sich an dieses Gebirge anlehnen.

Wenn auch meine Untersuchung noch nicht vollendet ist, so kann ich doch hier die Resultate derselben angeben hinsichtlich zweier fast vollkommen reiner Buchenwaldungen, welche während eines Zeitraumes von 69 und 58 Jahren genau beobachtet worden sind; und da diese in den localen Verhältnissen, in welchen ich mich befinde, die einzigen regelmässigen Waldungen sind, über deren Production ich mir habe positive Documente verschaffen können, so schienen dieselben mir geeignet, von den anderen getrennt zu werden und gleichsam ein einleitendes Capitel zu bilden für die ausgedehntere Untersuchung, welche ich später dem Urtheile der Academie zu unterwerfen die Ehre haben werde.

Ich habe, indem ich alle betreffenden Zahlen in zwei Tabellen zusammenstellte, die Menge an Stammholz in Cubikmetern und an Reisigbündeln*), welche aus der Waldung herausgeschlagen war, gefunden.

Es ergiebt sich nämlich, dass der jährliche Anwachs für 1 Hectare betrug:

für die Waldung von Fesches: 9,224 Cb. M. und 86 Bündel,
für die Waldung von Sandwoech: 9,617 Cb. M. und 114 Bündel.

Das Gewicht eines Cubikmeters Holz und von 100 Reisigbündeln im vollkommen trocknen Zustande ist auf die Art bestimmt worden, dass das Gewicht einer bestimmten Probe der gepulverten Substanz erforscht wurde, welche zu wiederholten Malen bis zu 140° erhitzt und in den trocknen luftleeren Raum gestellt worden war, bis kein merklicher Verlust mehr eintrat. Wenn ich meine vollständige Arbeit über die chemische Bestimmung des Cubikmeters der verschiedenen Substanzen und in den verschiedenen

*) Reisigbündel von 0,645 M. Umfang und 0,906 M. Länge.

Bezirken werde mittheilen können, so werden alle diese Versuche und die Tabellen, welche eine Uebersicht über dieselben geben, ein Ganzes bilden, welches die Zahlen, die ich heute mittheile, rechtfertigen werden.

Wenn man die Resultate meiner bisherigen Analysen verschiedener Proben einer und derselben Substanz mit einander vergleicht, so sieht man, dass dieselben fast constant sich gleichbleibend sind, ausgenommen die Asche; die Differenzen, welche sie darbieten, halten sich innerhalb der Grenzen analytischer Fehler.

Ich habe nun alle Analysen, die sich auf eine und dieselbe Substanz beziehen, zusammengestellt und aus denselben für die Elementarzusammensetzung dieser Substanz das Mittel gezogen.

		Buche.	Eiche.	Birke.	Pappel.	Weide.
Nach Abzug der Asche	Kohlenstoff	49,89	50,64	50,61	50,31	51,75
	Wasserstoff	6,07	6,03	6,23	6,32	6,19
	Sauerstoff	43,11	42,05	42,04	42,39	41,08
	Stickstoff	0,93	1,28	1,12	0,98	0,98
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die jährliche Production auf 1 Hectare betrug:

	Kohlenst.	Wasserst.	Sauerst.	Stickst.	Asche.
für *les Fesches*	1754 K.	213 K.	1507 K.	33 K.	48 K.
für *le Sandwoech*	1854 -	225 -	1586 -	36 -	53 -

Wenn man die Quantität Kohlenstoff, die jährlich im Mittel auf 1 Hectare producirt wird, vergleicht mit derjenigen, die in einer Luftsäule enthalten ist, deren Basis dieses Hectare ist und welche sich erhebt bis zu den Grenzen der Atmosphäre, so findet man, dass diese beiden Quantitäten unter sich in dem Verhältniss stehen wie 1 zu 9. Diese Luftsäule enthält nämlich 16900 Kilogramme Kohlenstoff, und da das Mittel der durch 1 Hectare fixirten Menge 1800 Kilogramme beträgt, so hat man:

$$\frac{16900}{1800} = 9{,}39.$$

Es ergiebt sich hieraus, dass, wenn die ganze Oberfläche der Erde mit einer derjenigen dieser beiden Waldungen gleichen Vegetation bedeckt wäre, und wenn die durch dieselbe absorbirte Kohlensäure nicht wieder ersetzt würde, nach Verlauf von 9 Jahren die Luft vollständig ihres Kohlensäuregehalts beraubt sein würde.

Obgleich diess Resultat völlig hypothetisch ist, so zeigt es doch, mit welcher Schnelligkeit die Atmosphäre durch den Einfluss der Vegetation hat gereinigt werden müssen in früheren Epochen zur Zeit der Steinkohlenablagerungen, als noch wahrscheinlich der grösste Theil des jetzt im Innern der Erde verborgen liegenden Kohlenstoffes in dem Zustande der Kohlensäure verbreitet war und als die Abwesenheit des thierischen Lebens die Reproduction dieser letztern beinahe gleich Null machte.

In diesen Waldungen fängt die Vegetation gegen Ende April an, um gegen Ende September wieder aufzuhören, wenn die Blätter anfangen gelb zu werden und abzufallen. Man kann also nicht mehr als 5 Monate oder 130 Tage für die Dauer der Vegetation rechnen. Während dieser Zeit wird also die Absorption an Kohlenstoff, welche jeden Tag zwischen dem Aufgange und Untergange der Sonne statthat, im Mittel betragen:

$$\frac{1800}{150} = 12 \text{ Kilogramme.}$$

Wenn man nun eine Luftsäule annimmt, welche dieselbe Basis und Höhe wie die Bäume hat, es sei 1 Hectare Basis und 20 Meter Höhe, so wird die Quantität Kohlenstoff, welche in dieser Säule enthalten ist, nachdem man $\frac{1}{4}$ für den von den Bäumen eingenommenen Raum abzieht, gleich 32 Kilogrammen sein. Wenn also die Luftsäule, welche den Wald einschliesst, während eines ganzen Tages unbeweglich bliebe, so würde sie $\frac{12}{32}$ oder ungefähr $\frac{2}{5}$ ihres Kohlensäuregehaltes verlieren.

Man sieht aus dieser Berechnung, wie wichtig es für die Vegetation der Wälder ist, die Circulation der Luft in denselben zu erleichtern, damit durch eine beständige Erneuerung derselben den Bäumen immer eine möglichst grosse Menge Kohlensäure dargeboten wird. Auch die Erfahrung bestätigt dieses.

Es folgt ferner aus dieser Berechnung, dass, wenn man ein constantes Wachsthum in den verschiedenen Altern annimmt und übrigens alle Verhältnisse sich gleich bleiben, die Menge der Kohlensäure, welche der Luft entzogen wird, in einem umgekehrten Verhältniss stehen wird zu der Höhe der Bäume, das heisst, dass, wenn der Wald nur eine Höhe von 10 Metern gehabt hätte, sein Wachsthum eine zweimal so starke Absorption an Kohlensäure bedingt hätte. Wenn man die Höhen immer kleiner an-

nimmt, so wird man zu einem Puncte gelangen, wo die Absorption an Kohlenstoff gleich ist oder selbst grösser als die in der den Wald einhüllenden Luftsäule enthaltene Menge.

Diess erklärt, warum das Wachsthum im Allgemeinen sich mit dem Alter vermehrt, sobald die für die Vegetation bestimmte Grenze noch nicht überschritten ist; aber man kann auch daraus ersehen, dass man durch häufige und geschickt angeordnete Lichtungen während der Jugend der Wälder zum grossen Theile diese Differenz wieder ausgleichen wird.

LXIII.

Analyse einer von den Eingebornen der Umgegend von Caracas (Südamerika) zur Vergiftung ihrer Waffen angewandten Substanz.

Von

Pedroni.

(*Compt. rend.* *No.* 4. 22. *Janv.* 1844.)

Ich bedaure, hier nicht die quantitative Analyse dieses Giftes geben zu können, aber ich hatte eine so geringe Menge dieser Substanz zu meiner Disposition, dass ich meine Versuche nicht habe wiederholen können.

Dieses Gift hat die Consistenz eines festen Extractes, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, ist in beträchtlicher Menge auflöslich in Wasser, mit Zurücklassung einer grauen pulverförmigen Masse.

Die wässerige Auflösung ist tief braun gefärbt.

Die alkoholische Auflösung ist von klarer bisterbrauner Farbe.

Die ätherische Auflösung ist farblos.

Mittelst Reagentien habe ich die Gegenwart einiger Substanzen erkennen können, und es ist mir gelungen, die andern auf die Art zu isoliren, dass kein Zweifel über ihre Existenz übrig bleibt, eine einzige ausgenommen, nämlich das Brucin, über dessen Anwesenheit ich noch etwas in Zweifel bin.

Folgendes sind die gefundenen Substanzen:

Stärke: In ziemlich grosser Menge.

Holzfaser: Nur wenig.

Strychnin: Macht den sechsten Theil der ganzen Masse aus.

Brucin?

Eisen: In ziemlich beträchtlicher Menge, denn man erhält durch Eisencyankalium einen reichlichen blauen Niederschlag. Rührt dasselbe von den Waffen her, welche man hat vergiften wollen? Oder hat man vielleicht das Extract in einem eisernen Gefässe eingedampft?

Schwefelsaures Kali.

Chlorkalium.

Harz.

Wasser.

Kalk.

Ein Gramm dieser Substanz, auf Platinblech verbrannt, brannte mit russiger, empyreumatischer, beissender Flamme, und ich erhielt einen Rückstand von ungefähr 2 Centigrammen Asche, in welcher ich die Gegenwart der Kalkerde nachgewiesen habe.

Folgende Versuche habe ich über die Wirkung und die Kraft dieses Giftes angestellt.

1. *Versuch.* Nachdem ich eine Katze an dem innern Theile der rechten Lende mit einem mit der wässerigen Auflösung dieses Giftes befeuchteten Messer verwundet hatte, schien das Thier nach Verlauf von einigen Minuten eine Unbehaglichkeit zu empfinden, welche sich nach und nach vergrösserte. Sieben Minuten nach der Verwundung fiel die Katze in einen heftigen Starrkrampf, welcher bis zu ihrem Tode anhielt, der fünf Minuten später erfolgte.

2. *Versuch.* Als derselbe Versuch bei Anwendung eines mit der alkoholischen Lösung befeuchteten Messers wiederholt wurde, erfolgte der Tod unter denselben Symptomen eilf Minuten, nachdem das Thier verwundet worden war.

Es ist eine Erscheinung, die ich beobachtet habe, dass, wenn man ein Thier mit der *Nux vomica* oder mit Strychnin vergiftet hat, die Anfälle von Starrkrampf intermittirend sind, während dass bei den beiden so eben angeführten Versuchen der Starrkrampf bis zum Tode gedauert hat, von dem Augenblicke an, dass das Thier in denselben verfiel.

Hinsichtlich der Pflanze oder der Pflanzen, deren sich die Indianer zur Bereitung dieser Substanz bedienen, habe ich kei-

nen nähern Aufschluss mir verschaffen können, denn bekanntlich beobachten diese Völkerschaften ein tiefes Geheimniss über die Bereitung solcher Substanzen.

LXIV.

Untersuchungen über die blaue Milch.

(*Compt. rend. XVII.* 13. *Nov.* 1843. *p.* 1138.)

Bailleul, Oberarzt am Hospital von Bolbec, theilt der Academie Untersuchungen mit über die blaue Milch. Diese Veränderung der Milch, welche der Verfasser hauptsächlich in den Umgebungen von Havre und Yvetot beobachtet hat, veranlasst für den Landmann jedes Jahr grosse Verluste und ist schon durch einen Apotheker von Bolbec, den Hrn. Lesage, zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht worden, welche der Tod dieses Beobachters unterbrochen hat. Abgesehen von dem ökonomischen Gesichtspuncte, bietet die Thatsache, welche Gegenstand der auf einander folgenden Studien von Lesage und Bailleul gewesen ist, Umstände dar, welche ihn vollkommen würdig machen, die Aufmerksamkeit der Gelehrten zu fesseln. Es ist nämlich bekannt, dass zuweilen unter den Kühen eines und desselben Stalles einige in ihrer Milch nichts Bemerkenswerthes zeigen, während die anderen blaue Milch geben; es scheint selbst, dass bei diesen letzteren eine Veränderung in der Behandlung und Lebensart in gewissen Fällen diese verdriessliche Anomalie verschwinden machen kann. Erst mehrere Tage nachdem die Milch gewonnen ist, fängt sie an, die blaue Farbe anzunehmen, welche anfangs als einzelne Flecken erscheint. Hr. Bailleul glaubt, in diesen Flecken Büschel von Moos zu erkennen. Die Abhandlung von Bailleul enthält das Resultat der angestellten Versuche, einestheils hinsichtlich der Kühe, um die Bildung der blauen Milch zu verhindern, anderntheils hinsichtlich der Milchsorten, welche blau werden, wenn sie sich selbst überlassen sind, um zu erfahren, ob man durch Beimengung einer Substanz, welche sie nicht zum häuslichen Gebrauche unbrauchbar macht, dieser Veränderung zuvorkommen könne. Das gewöhnliche Kochsalz befindet sich unter der Zahl der Substanzen, welche er mit Erfolg zu diesem Zwecke angewandt hat.

LXV.

Ueber die Jodsäure.

Von

Millon.

(*Annales de Chim. et de Phys. Décembre* 1843. *p.* 400.)

Diese Abhandlung enthält 3 Haupttheile:

1) Die Darstellung der Jodsäure,
2) deren Wassergehalt,
3) die Constitution der jodsauren Salze.

Ich nahm mir vor, hierzu noch einen vierten Theil zu liefern, er die Verbindungen der Jodsäure mit Säuren abhandeln sollte. iese Frage, welche von Davy und Sérullas auf eine ganz tgegengesetzte Weise entschieden worden war, bedurfte einer uen Prüfung; ich glaube zu einer genügenden Erklärung der atsachen und Widersprüche gelangt zu sein. Davy glaubte e Jodsäure in sehr merkwürdigen Verbindungen von Jod und uerstoff zu erkennen, von der Jodsäure durch das Verhältniss rer Elemente verschieden; diese Verbindungen hat Sérullas änzlich übersehen, welcher Ursache hatte, die Verbindungen von ineralsäuren mit Jodsäure zu läugnen; aber dieser Theil der eschichte der Jodsäure setzt die Auseinandersetzung zahlreicher hatsachen voraus, welche keine Beziehung zur Zusammensetzung er jodsauren Salze haben. Die Constitution dieser Salze berührt überdiess so verschiedene Fragen, dass ich einige Verwirung in meiner Abhandlung befürchten musste, wenn ich so ausebreitete Untersuchungen darin aufnehmen wollte, die weiter ichts als den Ausgangspunct gemein haben.

Darstellung der Jodsäure.

Ich habe alle bekannten Methoden für die Darstellung der odsäure verglichen, es würde jedoch zu weit führen, eine genaue ritik darüber zu geben. Ich werde mich begnügen, die Methode u beschreiben, zu welcher ich nach einer sehr genauen Vergleihung der aus allen anderen erhaltenen Resultate gelangt bin. iese Methode gestattet, in einem Tage ein oder mehrere Kilogramme Jodsäure darzustellen. Diejenigen, welche diese Darstel-

lung auf dem angegebenen und durch verschiedene Versuche modificirten Wege angestellt haben oder anstellen werden, werden die Beweggründe der Bevorzugung einsehen.

In einen Glasballon von hinreichender Grösse bringt man:

Jod	80 Grm.*)
chlorsaures Kali	75 -
Salpetersäure	1 -
Wasser	400 -

Man bringt die Flüssigkeit zum Sieden; sobald als sich jedoch Chlor in Menge entwickelt, nimmt man den Ballon vom Feuer.

Ich habe anderwärts die sonderbare Einwirkung dieser Körper auf einander beschrieben; das Resultat ist eine vollkommene Oxydation des Jods zu Jodsäure. 500 Grm. Jod verschwinden auf die Art in wenig Augenblicken. Hat man die weiter oben angeführten Verhältnisse angewandt, so muss man andrerseits 90 Grm. salpetersauren Baryt, oder auch sein Aequivalent an Chlorbaryum, auflösen, und diese Lösung wird dem Gemisch von chlorsaurem Kali und Jod zugesetzt, sobald das letztere vollständig verschwunden ist. Man erhält bald einen reichlichen Niederschlag von jodsaurem Baryt, der sich absetzt und welchen man durch Decantation zwei- oder dreimal wäscht. Es würde unnöthig sein aus Gründen, die sich bei der Analyse des jodsauren Salzes finden, das Waschen weiter fortzusetzen.

Nachdem der jodsaure Baryt so ausgewaschen worden ist, lässt man ihn eine halbe Stunde mit 40 Grm. Schwefelsäure sieden, der 150 Grm. Wasser zugesetzt sind. Man filtrirt, dampft ab und lässt die Säure durch Abkühlen daraus krystallisiren.

---

*) Das Jod ist selten rein; wenn es auch völlig in Alkohol löslich ist und sich ohne Rückstand verflüchtigt, so enthält es doch bemerkliche Mengen von Eisen. Man erkennt dieses Metall sehr leicht, wenn man das Jod einige Zeit mit verdünnter Salpeter- oder Salzsäure kocht, aber man entfernt so nicht alles Eisen; man gelangt nur dadurch dazu, dass man Jod, welches in seinem 15 bis 20fachen Gewicht Wasser suspendirt ist, mit einem starken Strome von Schwefelwasserstoff behandelt; alles Eisen findet sich dann im niedergeschlagenen Schwefel. Um Jod rein zu erhalten, lässt man Chlor im Ueberschuss in eine Auflösung von Jodkalium streichen; wenn das Jod durch einen Ueberschuss von Chlor wieder gelöst ist, giesst man diese Flüssigkeit in eine andere Auflösung von Jodkalium, die wenigstens dreimal mehr Jodkalium als die erstere enthält. Das Jod fällt nieder, wird hierauf gesammelt, ausgewaschen und getrocknet.

Die so erhaltenen Krystalle von Jodsäure enthalten stets sehr kleine Mengen Schwefelsäure, welche im Verhältniss zu dem Aequivalent des jodsauren Baryts im geringen Ueberschuss angewandt werden muss, mit der Vorsicht, einen Theil dieses Salzes unzersetzt zu lassen. Wenn der gebildete schwefelsaure Baryt durch Zusatz eines Tropfens schwefliger Säure noch ein wenig Jod giebt, so muss man ihn von Neuem mit der sauren Flüssigkeit oder auch mit einer neuen Menge Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, kochen lassen.

Um die Säure vollkommen rein zu erhalten, muss man die wieder aufgelösten Krystalle mit wenig jodsaurem Baryt kochen lassen; hiernach enthält die Jodsäure aber gewöhnlich eine geringe Menge Salpeter- oder Salzsäure, je nachdem der jodsaure Baryt aus salpetersaurem Baryt oder Chlorbaryum gefällt ist. Man muss alsdann die Jodsäure bis zur Trockniss abdampfen, zerreiben und einige Stunden lang erhitzen, so lange als sie weisse Dämpfe ausstösst; man muss jedoch vermeiden, sie zu zersetzen. Man löst sie hierauf wieder auf und concentrirt sie von Neuem.

Bemerkenswerth hierbei ist, dass die gereinigte Jodsäure nicht mehr krystallisirt; sie bietet krystallinische Krusten anstatt deutlicher und grosser Krystalle dar, welche sich in einer durch eine Mineralsäure angesäuerten Flüssigkeit bilden.

Die Jodsäure gehört demnach zu den Körpern, bei welchen die Reinheit, weit entfernt, die Krystallisation zu begünstigen, sie verhindert; Sérullas hatte schon diese Beobachtung gemacht.

Wassergehalt der Jodsäure.

Gay-Lussac scheint die Jodsäure als flüssig betrachtet zu haben (*Annales de Chimie, T. XCI. p.* 47). „Man kann sie, sagt er, bis zur Sirupsconsistenz abdampfen; aber wenn man die Temperatur bis zu ungefähr 200° erhöht, zersetzt sie sich unter Entwickelung von Jod und Sauerstoff.“ Sérullas zeigte, dass diese Säure fest und krystallisirbar sei, aber er erwähnt nichts von ihrem Wassergehalt. Graham hatte noch nicht die Constitution der Körper, von diesem Gesichtspuncte aus betrachtet, mit der Wichtigkeit angesehen, welche sie später erlangt hat. Mitscherlich betrachtete später die Jodsäure als wasserfrei; Berzelius hält sie in der letzten Ausgabe seines Lehrbuchs für wasserhaltig; Rammelsberg endlich glaubte aus neuen Ver-

suchen schliessen zu können, dass die Jodsäure kein Wasser enthalte.

Die Jodsäure ist wasserhaltig; sie zeigt sogar zwei sehr unterschiedene Zustände von Wassergehalt. Wenn man die Lösung dieser Säure, bis zur Sirupsconsistenz abgedampft, bei einer Temperatur von + 10 bis + 35° erkalten lässt, so lässt sie, sobald die Säure vollkommen rein war, eine schwach glänzende weisse Masse von ausserordentlicher Schwere niederfallen. Enthält die Lösung im Gegentheil eine Spur einer fremden Säure, so können die Krystalle zu einer beträchtlichen Grösse wachsen. In einem oder dem andern Falle bringt man die Jodsäure auf einer trocknen Platte unter eine Glocke über Schwefelsäure. Sobald die Temperatur nicht 15° überschreitet, lässt sich die Jodsäure mehrere Tage erhalten, ohne ihre Constitution zu ändern.

Bringt man sowohl die schwach glänzende als die krystallisirte Jodsäure in ein vollkommen trocknes Glas, welches in einem Metallbade steht, so verliert sie Wasser, dessen Menge in vier Versuchen zwischen 5,17 und 5,87 Proc. schwankte.

Erster Versuch	5,43 Proc.
zweiter Versuch	5,87 -
dritter Versuch	5,17 -
vierter Versuch	5,68 -

Die Berechnung giebt 5,13 Proc., wenn man für die Jodsäure die Formel $\dot{I}O_5$, $\dot{H}O$ annimmt. Dieses Wasser verliert sie bei 100 Grad, aber vollständig erst bei 170°. Die Jodsäure bleibt hierauf bei einer Temperatur über dem Siedepuncte des Quecksilbers unverändert. Gay-Lussac hat ohne Zweifel diese Zersetzung bei + 200° bestimmt, weil es ausserordentlich schwierig ist, die Jodsäure vor organischen Staubtheilchen zu schützen, deren Zersetzung fast stets eine geringe Bildung von Jod herbeiführt, selbst ehe das Wasser vollständig entfernt ist. Aus dieser Ursache geben alle von mir ausgeführten Analysen mehr Wasser, als man nach der Berechnung erhalten sollte.

Prüft man ferner genau die Art und Weise des Wasserverlustes, so erkennt man zwei ausgezeichnete Puncte. Der erste Verlust ist bei + 130° vollständig; er geht selbst bei grosser Sommerwärme binnen einigen Tagen vor sich, wenn man die Säure unter eine Glocke über Schwefelsäure bringt. Der zweite

Verlust fängt erst bei + 170 Grad an; hält man die Säure lange Zeit bei dieser Temperatur, so geschieht er vollkommen.

Der erste Verlust gab:

Erster Versuch	3,88 Proc.
zweiter Versuch	3,59 -

während der Verlust bei der Voraussetzung, dass die Säure $\frac{2}{3}$ HO enthalte, 3,42 Proc. betragen sollte.

Der zweite, bei + 170° erhaltene Verlust gab:

beim ersten Versuch	1,73 Proc.
beim zweiten Versuch	1,80 -
beim dritten Versuch	1,75 -
berechnet	1,77 -

Diese Wasserverluste zeigen auf bestimmte Weise, dass die Jodsäure in drei Zuständen erhalten werden kann:

1) in Verbindung mit 1 Aequivalent Wasser, IO_5, HO,
2) in Verbindung mit $\frac{1}{3}$ Aequivalent Wasser, IO_5, $\frac{1}{3}$HO,
3) wasserfrei, IO_5.

Ich hielt es für zweckmässig, die Constitution der Jodsäure auch auf eine andere analytische Art zu bestimmen. Durch die angewandte Methode bestimmte ich nicht nur den Wassergehalt, sondern auch die Zusammensetzung der Jodsäure.

In eine ungefähr 30 Centimeter lange Röhre brachte ich ein bestimmtes Gewicht wasserhaltige Jodsäure; vor die Säure legte ich 7 bis 8 Centimeter lang Asbest, vor diesen eine zweite, mit Schwefelsäure benetzte Lage Asbest, und endlich eine dritte Lage wasserfreien, völlig ausgeglühten Kalk, der durch ein wenig trocknen Asbest von dem angesäuerten getrennt war. Das Ganze wurde genau gewogen. Bei dieser Vorrichtung wurde durch Erhitzen der Röhre bis zur Zersetzung der Jodsäure nur Sauerstoff entwickelt, während Jod und Wasser an Schwefelsäure und Kalk gebunden blieben. Zwei mit wasserhaltiger Jodsäure angestellte Versuche gaben einen Verlust an Sauerstoff:

beim ersten Versuche	22,57
beim zweiten Versuche	22,38
berechnet	22,81.

Beim zweiten Versuche war der Apparat so eingerichtet, dass zugleich der Sauerstoff über Quecksilber aufgefangen werden

konnte; diess geschah ohne Schwierigkeiten mittelst einer graduirten Glocke und einer sehr dünnen Gasentwickelungsröhre, die bis an die Wölbung der Glocke reichte. Das Gewicht des aus dem Volumen berechneten Sauerstoffes betrug, nach der Correction für die Temperatur und den Druck, in diesem Versuche 22,52, berechnet 22,81. Endlich verlor die Jodsäure mit $\frac{1}{3}$ Aequivalent Wasser, demselben Versuche unterworfen,

23,42 Proc.

berechnet 23,63 -

Die Einwirkung des Alkohols auf die Jodsäure ist merkwürdig und sie ist je nach ihren drei Zuständen verschieden. Die Säure mit 1 Aequivalent Wasser ist in Alkohol von 35°B. sehr löslich; dieser löst beinahe die Hälfte seines Gewichtes davon auf. Die wasserfreie Säure ist ebenfalls ziemlich löslich, aber die Säure mit $\frac{1}{3}$ Aequivalent Wasser ist fast unlöslich darin. Siedender Alkohol nimmt kaum eine Spur davon auf.

Löst man Säure mit 1 Aequivalent Wasser oder auch wasserfreie Säure in Alkohol auf, setzt alsdann zu dieser Lösung tropfenweise Schwefelsäure, so dass sich die Flüssigkeit nicht sehr erwärmt, und kocht diese hierauf, so erhält man bald einen reichlichen Niederschlag von weissen, glänzenden Flimmern. Dieser Niederschlag besteht aus Jodsäure mit $\frac{1}{3}$ Aequivalent Wasser, wie ich aus mehreren Analysen gesehen habe, die ich hier nicht weiter anführen will. Dieser Uebergang der Jodsäure in einen besonderen Zustand des Wassergehaltes, unter Umständen, die geeignet scheinen, einen zusammengesetzten Aether zu geben, ist von grossem Interesse. Man könnte sich in der That fragen, ob in einigen Fällen, wo die Schwefelsäure die Aetherbildung der Säuren, z. B. der Essigsäure, erleichtert, nicht auch die Wirkung darin besteht, dass die Säure in einen besonderen Hydratzustand übergeführt wird, der die Aetherbildung begünstigt. Man kennt andererseits den ganzen Einfluss, welchen die Constitution einer wasserhaltigen Säure auf die Einwirkungen ausübt, die sie in Berührung mit Alkohol erzeugt. Ich habe ferner beobachtet, dass, wenn man wasserfreie Jodsäure bei 35° in Alhohol löst, sie sich durch Krystallisation als Säure mit 1 Aequivalent Wasser abscheidet.

In absolutem Alkohol löst sich keine Art von Jodsäure und $\ddot{I}O_5$, $\ddot{H}O$ wird dadurch in Jodsäure mit $\frac{1}{3}$ Aequivalent Wasser übergeführt.

Die Verschiedenheiten, welche also zwischen den drei besonderen wasserhaltigen Jodsäuren bestehen, lassen sich kurz in Folendem zusammenfassen:

1) $\dot{I}O_5$, $\dot{H}O$ oder auch $3\dot{I}O_5$, $3\dot{H}O$ ist in allen Verhältnissen ı Wasser löslich, löst sich in Alkohol, verliert $\frac{2}{3}$ Aequivalente Vasser bei einer Temperatur von + 130°, wie auch bei einer lange nhaltenden Temperatur von + 30 bis 40° in einer trockenen tmosphäre.

2) $\dot{I}O_5$, $\frac{1}{3}\dot{H}O$ oder $3\dot{I}O_5$, $\dot{H}O$ löst sich in Wasser, wodurch sie ch sogleich zu $\dot{I}O_5$, $\dot{H}O$ umwandelt, ist unlöslich in Alkohol und ildet sich sowohl durch die Einwirkung von hinreichender Wärme, ls auch durch die Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure uf die zwei andern Formen der Jodsäure, so wie auch durch die inwirkung von absolutem Alkohol auf $\dot{I}O_5$, $\dot{H}O$.

3) $\dot{I}O_5$ oder $3\dot{I}O_5$ wird aus den zwei vorhergehenden Säuren rhalten, wenn man diese bis + 170° oder darüber erhitzt, und eht durch die Einwirkung von Wasser oder Alkohol von 35° B. ı die wasserhaltige Säure $\dot{I}O_5$, $\dot{H}O$ über.

Diese interessante Constitution der Jodsäure hat mich auf die ntersuchung der jodsauren Salze geführt.

Jodsaure Salze.

Neutrales jodsaures Kali. Dieses Salz erhält man leicht ırch Neutralisation von Jodsäure mit Kali in der Kälte oder auch ırch Erhitzen mit kohlensaurem Kali. Die ersten wie die letzten usscheidungen von Krystallen besitzen dieselbe Zusammenıtzung.

Die Analyse wurde durch Verlust an Sauerstoff angestellt; blieb in der That vollkommen neutrales Jodkalium zurück.

Das Salz ist wasserfrei.

Das jodsaure Kali wurde in eine Röhre gebracht, die der zur ıalyse der Jodsäure angewandten ähnlich war, nur wurden die :hwefelsäure und der Kalk weggelassen; sie wurde dann noch it Asbest angefüllt, um jedes Fortreissen der Substanz zu verıeiden.

Erster Versuch 22,46 Proc. Verlust an Sauerstoff,
zweiter Versuch 22,49 - - - -
dritter Versuch 22,47 - - - -

Die Berechnung giebt 22,48 Proc. für $\dot{I}O_5$, KO.

Ich werde dieser Analyse sogleich die des jodsauren Silbers folgen lassen, welche mit derselben Sorgfalt ausgeführt wurde, um einige Schlüsse auf das Aequivalent des Jods daraus zu ziehen.

Jodsaures Silberoxyd. Das jodsaure Silberoxyd wurde durch Fällung des salpetersauren Silberoxyds durch Jodsäure oder jodsaures Kali dargestellt.

Dieses Salz bleibt weiss, ausser wenn es einem sehr lebhaften Lichte ausgesetzt wird. Es hält hartnäckig einige Tausendtheile Wasser zurück, welche man nur dadurch entfernen kann, dass man es längere Zeit einer Temperatur von + 200° aussetzt und hierauf unter einer Glocke über Schwefelsäure erkalten lässt.

Verlust an Sauerstoff:	erster Versuch	17,05 Proc.
	zweiter Versuch	17,03 -
	dritter Versuch	17,06 -
Die Berechnung giebt für IO_5, AgO		16,99 -

Die Analysen des jodsauren Kali's und Silberoxyds geben Resultate, welche sich den berechneten so nähern, wenn man das Aequivalent des Jods zu 1579,5 annimmt, dass es nicht wahrscheinlich ist, dass dieses Aequivalent geändert werden kann.

Ich habe daher das von Berzelius aufgestellte bei den sogleich anzuführenden Analysen der jodsauren Salze beibehalten.

Doppelt-jodsaures Kali. Dieses Salz ist von Sérullas entdeckt worden, welcher dessen Wassergehalt nicht bestimmt hat. Man erhält es durch Neutralisirung von Kali durch eine Auflösung von Jodsäure, die in einer graduirten Burette enthalten ist, indem man hierauf die doppelte Menge von Säure zusetzt, die nöthig war, um das Kali zu sättigen. Die verschiedenen Krystalle, welche man aus der Flüssigkeit durch successives Abdampfen erhält, haben ganz gleiche Zusammensetzung.

Dieses Salz enthält ein Aequivalent Wasser, welches es bei + 130° verliert, das aber erst bei 150° völlig entfernt wird. Es war mir unmöglich, während dieses Verlustes an Wasser mehrere Zustände auszuzeichnen.

Verlust an Wasser:	erster Versuch	2,31 Proc.
	zweiter Versuch	2,30 -
Die Berechnung giebt für IO_5,KO + IO_5, HO		2,31 -

Das doppelt-jodsaure Kali wurde in Jodkalium umgewandelt und gab einen Rückstand

im ersten Versuche von	57,37 Proc.
im zweiten Versuche von	57,57 -
berechnet	57,48 -

Die Umwandlung in Jodkalium wurde in einer luftleeren Röhre angestellt, aus welcher das Jod und das Wasser nach der vollständigen Zersetzung des jodsauren Salzes ausgepumpt wurden.

Dreifach-jodsaures Kali. Dieses von Sérullas beschriebene Salz wird wie das doppelt-jodsaure Kali dargestellt, nur dass man noch 1 Aequivalent Säure mehr zusetzt. Ein Ueberschuss an Säure ändert dessen Constitution nicht. Dieses Salz erleidet einen Wasserverlust im Ganzen von

erster Versuch	3,27 Proc.
zweiter Versuch	3,28 -
dritter Versuch	3,34 -
vierter Versuch	3,12 - (das Salz hatte

sich in einer sehr sauren Flüssigkeit gebildet).

Die Berechnung giebt 3,19, wenn man für das Salz die Formel

$$\dot{I}O_5, KO + 2\dot{I}O_5, \dot{H}O$$

annimmt.

Der Verlust des Wassers beginnt erst bei + 170° und geschieht bei dieser Temperatur nicht vollständig; er hört hier auf, fängt aber bei + 240° wieder an. Dieser Verlust theilte sich auf folgende Weise:

Erster Verlust:		Zweiter Verlust:	
Erster Versuch	2,73	Erster Versuch	0,55
zweiter Versuch	2,71	zweiter Versuch	0,63
berechnet für $\frac{5}{6}$ $\dot{H}O$	2,65	berechnet für $\frac{1}{6}$ von $2\dot{H}O$	0,53.

Der Wasserverlust geht augenscheinlich nach Sechstheilen vor sich, so dass das dreifach-jodsaure Salz als eine Verbindung von doppelt-jodsaurem Kali und Jodsäure erscheint, in welcher das dritte Aequivalent Säure allein in die Säure mit $\frac{1}{3}$ Aequivalent Wasser übergeht; das bis 240° erhitzte dreifach-jodsaure Kali muss also ausgedrückt werden durch:

$$2I_2O_5, KO + I_2O_5, \tfrac{1}{3}H_2O.$$

Wir werden diesen Bruchtheil auf sehr interessante Weise in der Constitution einiger Salze wiederkehren sehen.

Ich hielt es für nothwendig, die Zusammensetzung des dreifach-jodsauren Kali's auf dieselbe Art zu bestimmen wie die der Jodsäure, d. h. durch Verlust des Sauerstoffes, indem das Jod und das Wasser durch Kalk und durch mit Schwefelsäure benetzten Asbest gebunden wurden. Der Verlust an Sauerstoff betrug:

Erster Versuch	22,55
zweiter Versuch	22,47
berechnet	22,68.

Ich versuchte das von Gay-Lussac beschriebene basische krystallisirbare jodsaure Kali darzustellen, aber es glückte mir nie; das Gemisch von 1 Aequivalent Jodsäure und 2 Aequivalenten Kali lieferte ein Salz, welches durch Wärme 22,427 Proc. Sauerstoff verlor, der dem neutralen jodsauren Kali entspricht, welches 22,48 verliert.

Setzt man Kali in grossem Ueberschusse zu, so scheidet sich ebenfalls ein neutrales Salz aus; ein so dargestelltes Salz gab einen Verlust von 22,34 Proc. Sauerstoff. Ein basisches Salz müsste ungefähr 18,41 Proc. Sauerstoff verlieren.

Bei dieser Untersuchung der jodsauren Kalisalze hatte ich Gelegenheit, zwei von Sérullas entdeckte Salze zu studiren, deren Wassergehalt er jedoch nicht bestimmte. Abgesehen von diesem, sind die von Sérullas aufgestellten Formeln richtig.

Die erste dieser Verbindungen wird durch die Formel

$$SO_3, KO + I_2O_5, H_2O$$

vorgestellt.

Sérullas zog vor, sie durch Verbindung eines doppelt-schwefelsauren und doppelt-jodsauren Salzes darzustellen, weil man noch keine Doppelsalze von zwei verschiedenen Säuren kannte.

Wenn man diese Verbindung bei einer hinreichend hohen Temperatur erhitzt, so hinterlässt sie einen Rückstand von neutralem schwefelsaurem Kali, ohne die geringste Spur von Jodkalium, und der Verlust an Wasser zeigt sich theilweise; der erste Wasserverlust stellt ziemlich genau zwei Drittheile des Wassergehaltes vor; das letzte Drittheil kann nicht ohne beginnende Zersetzung des Salzes entfernt werden. Zwei Zersetzungen dieses Salzes zu schwefelsaurem gaben mir einen Rückstand von

22,92 Proc. im ersten Versuche,
23,10 Proc. im zweiten Versuche und
23,23 Proc. nach der Berechnung.

Der Wasserverlust betrug:

im ersten Versuche	2,28	Proc.
im zweiten Versuche	2,50	-
berechnet	2,28	- für $\frac{2}{3}H_2O$.

Sobald man das Salz zersetzt, sieht man noch eine kleine Quantität Wasser erscheinen, so dass es scheint, als wenn die Jodsäure ganz einfach zum schwefelsauren Kali getreten sei und bei ihrem Wassergehalte noch dieselbe Lage der Molecüle beibehalte. Diess ist genau so wie bei den Salzen von Péligot, in welchen 2 Aequivalente Chromsäure sich mit Chlorkalium verbunden haben.

Jacquelain hat zwei nicht weniger interessante Verbindungen entdeckt, die jenen ganz ähnlich sind (*Annales de Chimie et de Physique, T. LXX. p.* 319): das erstere, aus Salpetersäure und wasserfreiem doppelt-schwefelsaurem Kali zusammengesetzt, hat zur Formel:

$$N_2O_5, H_2O + 2SO_3 KO,$$

in dem zweiten ist die Salpetersäure durch Phosphorsäure ersetzt, und es hat die Formel:

$$P_2O_5, 3H_2O + 2SO_3 KO.$$

Das zweite Salz von Sérullas besteht aus doppelt-jodsaurem Kali und Chlorkalium; es hat die Formel:

$$ClK + IO_5, HO, IO_5, KO.$$

Man kann das Wasser aus diesem Salze nicht entfernen, ohne zu gleicher Zeit Jodkalium zu bilden.

Diese Zersetzung beginnt bei ungefähr + 260°.

Die Umwandlung in schwefelsaures Salz gab:

Erster Versuch	37,57
zweiter Versuch	37,47
berechnet	37,67.

Diese sonderbare Constitution mehrerer Kalisalze verdient genauer betrachtet zu werden; sie zeigt, bis wie weit sich die Lage der Molecüle verändern kann; sie entfernt sich überdiess von der einfachen Idee, welche man sich von der Constitution der Salze gemacht hatte, in der man stets eine Base in Beziehung zu einer Säure stellen wollte, die sich in einem einfachen oder multiplen Verhältnisse des Aequivalents fand. Wir glauben, dass es unrecht sein würde, in ähnlichen Verbindungen genau die Ver-

tretung einer Säure durch eine andere Säure oder auch einer Base durch ein Salz zu suchen, mit einem Worte, die analogen Verbindungen zu untersuchen, welche Graham sich bemühte, für mehrere Salzverbindungen aufzustellen.

Die Zusammensetzung der chromsauren, schwefelsauren und jodsauren Salze zeigt, dass ein durch eine Säure gebildetes Salz zwei- bis dreimal das Aequivalent derselben Säure in sehr verschiedenen Verhältnissen aufnehmen kann, nämlich wasserfrei, wasserhaltig und sogar in verschiedenen Stufen des Wassergehaltes.

Die Zusammensetzung des jodschwefelsauren Salzes von Sérullas, der Salze von Péligot und der von Jacquelain zeigt, dass sich eine Säure von veränderlicher Natur oder Zusammensetzung den verschiedenen Gruppen zugesellen kann, welche die Kalisalze bilden.

Das chlorjodsaure Salz von Sérullas stellt eine dritte Varietät in der besonderen Art der Zusammenlagerung dar.

Die bis jetzt bekannten Verbindungen sind wahrscheinlich nicht die einzigen, welche sich bilden können; zu diesem Zwecke angestellte Untersuchungen werden jedenfalls zu neuen Entdeckungen führen. Wir glauben jedoch nicht, dass man hieraus schliessen kann, dass diese Lage der Molecüle unendlich verschieden werden kann, und dass diejenigen, welche sich mit dem Kali darstellen lassen, sich über alle Basen erstrecken. Jede mineralische Base scheint gewisse Neigungen zu besitzen, eigenthümliche Verbindungen einzugehen, welche man noch nicht erklärt hat und die dessenungeachtet ihre wesentlichen Eigenschaften ausmachen werden. Unter diesen Neigungen können sich einige auf andere Basen erstrecken; es sind Verwandtschaften dieser Art, welche Graham durch seine Untersuchungen über den Wassergehalt der Salze in Gewissheit zu setzen versuchte; aber die besonderen Verwandtschaften, welche jeder Base eigenthümlich sind, scheinen ihm gänzlich entgangen zu sein.

Dieser Gesichtspunct, der ein neuer zu sein scheint, hat mich übrigens bei der Untersuchung der jodsauren Salze in Erstaunen gesetzt, weil der Einfluss der Säure in diesen Salzen gänzlich zu verschwinden scheint. Man kann hierin leicht die Constitution der Base mit aller ihrer Eigenthümlichkeit und Beweglichkeit erkennen, während bei den von Graham untersuchten Salzen

die Säure einen vorwaltenden Einfluss ausübt, welcher die Lage der Molecüle unveränderlich bedingt und feststellt. Wir stellen diese Betrachtungen schon jetzt auf, um auf die sehr merkwürdige Constitution der jodsauren Salze aufmerksam zu machen, die wir so eben prüfen wollen.

Jodsaurer Kalk. Dieses Salz wurde durch Zusatz von Jodsäure zu Chlorcalcium oder salpetersaurem Kalk erhalten. Der Niederschlag bildet sich nicht augenblicklich, er scheidet sich aber bald unter der Form von vielen, sehr glänzenden Krystallen aus. Der jodsaure Kalk ist überdiess zu löslich, um sich aus einer siedenden Lösung niederzuschlagen.

Das Salz ist wasserhaltig, die Krystalle werden ziemlich leicht feucht und sind von einer kleinen Menge anhängenden Wassers begleitet, wenn man sie zwischen Fliesspapier trocknet. Sie verwittern in einer trocknen Atmosphäre, geben aber ihr Wasser nur sehr langsam ab. Bei + 60° ist dieser Verlust zwar sehr beträchtlich, erfolgt aber sehr langsam. Bei 100° geht er schnell vor sich, aber ist nicht vollständig; der jodsaure Kalk hält einen Theil Wasser zurück, den er erst bei + 190° sehr langsam, aber vollständig verliert.

Das wasserfreie Salz, in schwefelsaures umgewandelt, gab:

beim ersten Versuch 14,35
beim zweiten Versuch 14,44
berechnet . . . 14,40 für I_2O_5, CaO.

Der Wasserverlust eines zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes betrug:

Erster Versuch 22,62
zweiter Versuch 22,40.

Die Berechnung giebt 21,74 Proc., wenn man annimmt, dass das Salz 6 Aequivalente Wasser enthalte.

Das wasserhaltige Salz, in schwefelsaures umgewandelt, gab:

beim Versuch 11,15 Proc. Kalk,
berechnet 11,27 Proc. (für das Salz mit 6 Aequivalenten Wasser).

Der erste Verlust an Wasser bei + 100° gab:

Erster Versuch 18,56 Proc.
zweiter Versuch 18,28 -
berechnet 18,11 -

wenn man voraussetzt, dass dieser Verlust 5 Aequivalente Wasser betrage; der zweite, bei + 190° bewirkte Verlust gab:

Erster Versuch	5,04
zweiter Versuch	4,99
berechnet	4,42.

In allen vorstehenden Analysen ist durch das anhängende Wasser die gefundene Wassermenge grösser und die Menge des Kalkes kleiner, als die Rechnung angiebt. Bei anderen Analysen, deren Resultate wir anführen wollen, findet, was den ersten Verlust an Wasser betrifft, das Gegentheil statt, und der zweite nähert sich sehr der Berechnung. Das Salz, mit welchem diese letztern Analysen angestellt wurden, hat längere Zeit in einer trocknen Atmosphäre gelegen.

Totalverlust an Wasser:	erster Versuch	21,47
	zweiter Versuch	21,49
	dritter Versuch	21,43
	berechnet	21,74.
Erster Wasserverlust:	erster Versuch	17,71
	zweiter Versuch	17,72
	berechnet	18,11.
Zweiter Verlust:	erster Versuch	4,72
	zweiter Versuch	4,61
	berechnet	4,42.

Diese Analysen zeigen:

1) dass der wasserfreie jodsaure Kalk die Formel I_2O_5, CaO hat;

2) dass der jodsaure Kalk aus einer neutralen Lösung oder auch aus einer sauren Flüssigkeit mit 6 Aequivalenten Wasser und stets neutral

$$I_2O_5, CaO + 6\,H_2O$$

krystallisirt;

3) dass der jodsaure Kalk 1 Aequivalent Wasser bis zu + 190° behält und durch die Formel

$$I_2O_5, CaO, H_2O$$

dargestellt werden kann.

Prüft man jetzt die Constitution mehrerer Kalksalze, so findet man dieses Aequivalent Wasser constant wiederkehren. So enthält das Chlorcalcium 6 Aequivalente Wasser, wovon es 4 im

luftleeren Raume über Schwefelsäure verliert; nimmt man für einen Augenblick an, das CaO, H_2O bilde eine einzige Gruppe, eine einfache Basis, so findet man, dass die Verbindung dieser Base mit Chlorwasserstoffsäure sich durch

$$CaO, H_2O, H_2Cl_2 = Ca\,Cl + 2\,H_2O$$

darstellen lässt.

Man sieht ein, dass in einem ähnlichen Falle sich die Chlorwasserstoffsäure, trotz der grossen Verwandtschaft des Chlors zum Calcium, leicht vom Kalk trennt. Dieses Chlorcalciumhydrat lässt sich als Calciumoxychlorür darstellen. Diese Verbindung von einer sehr bestimmten Zusammensetzung hat

$$Ca\,Cl + 3\,CaO + 5\,H_2O$$

zur Formel. Diese lässt sich leicht in

$CaO, H_2O, Cl\,H + 3\,CaO, H_2O$ (vierfach-basisches Chlorcalcium) umschreiben.

Das Wasser findet sich genau in dem nothwendigen Verhältnisse vor, um diese Erklärung anstellen zu können.

Dieselbe Gruppe findet sich noch in dem citronensauren Kalk wieder, der der Citronensäure

$$\overline{Ci}, 3\,H_2O + H_2O$$

entspricht; sie enthält 4 Aequivalente Wasser für 3 Aequivalente Base, nämlich:

$$\overline{Ci}, 3\,CaO, H_2O + H_2O.$$

Es scheint nicht unnöthig, an die grössere Löslichkeit des Kalkes in kaltem als in warmem Wasser zu erinnern.

Stellt man endlich alle diese Thatsachen mit dem Isomorphismus des Natrons und dem des Kalkes mit 1 Aequivalent Wasser, nämlich NaO und CaO, HO, zusammen, betrachtet man ferner die so verschiedenen Eigenschaften des wasserhaltigen schwefelsauren Kalkes und des wasserfreien gleichen Salzes, so wird man leicht einsehen, dass es zwei sehr ausgezeichnete Gruppen giebt, welche beide Calcium enthalten und die Rolle einer Base spielen, die aber sehr verschiedene Basen bilden, worin die eine CaO und die andere Ca, H_2O zur Formel hat*).

*) Der bei einer Temperatur, die nicht 130° übersteigt, vom Wasser befreite schwefelsaure Kalk scheint sich noch der Gruppe CaO, H_2O anzuschliessen. Er besitzt demnach einige Aehnlichkeit mit den wasserfreien organischen Säuren, der Milchsäure z. B., und ist stets geneigt, das Wasser wieder aufzunehmen.

Aus der Existenz dieser zwei Basen geht aber keineswegs hervor, dass eine und dieselbe Säure mit beiden Salze erzeugen müsse. Man wird leicht einsehen, dass innerhalb der Grenzen der Erfahrung und der Beobachtung sich eine Säure vorzüglich mit der einen derselben verbindet und nicht mit der andern eine Verbindung eingehen kann.

Jodsaurer Baryt. Dieses Salz erhält man rein, wenn man kaustischen Baryt in überschüssige Jodsäure giesst und diese hierauf zum Kochen bringt. Der jodsaure Baryt fällt als ein weisses Pulver nieder, welches unter dem Mikroskope ein krystallinisches Ansehen besitzt. Das Salz muss hierauf mit warmem Wasser ausgewaschen werden, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt.

Das so dargestellte Salz enthält Wasser, welches es bei + 130° verliert; die Analyse gab:

Erster Versuch	3,43 Proc.	
zweiter Versuch	3,36	-
berechnet	3,57	- H_2O.

Dasselbe Salz, in schwefelsaures Salz umgewandelt, gab:

Erster Versuch	30,38 Proc.	Baryt,
zweiter Versuch	30,42	- -
berechnet	30,36	- -

Die Umwandlung des wasserfreien Salzes endlich in schwefelsaures gab:

31,93 Proc. Baryt,
berechnet 31,51 - -

Demnach hat der jodsaure Baryt die Formel:

$$I_2O_5, BaO, H_2O.$$

Lässt man den jodsauren Baryt nicht mit einem Ueberschusse von Jodsäure kochen, so hält der Niederschlag hartnäckig $1\frac{1}{2}$ bis 2 Proc. Baryt zurück, der schnell Kohlensäure anzieht und nicht durch Säuren entfernt werden kann. Es entsteht eine ähnliche Beimischung wie bei der Fällung des salpetersauren oder salzsauren Baryts durch Jodsäure, wenn diese auch im Ueberschusse angewandt wurde. Durch Kochen des Gemenges und nachheriges Auswaschen des Niederschlags von jodsaurem Baryt mit warmem Wasser kann man das beigemischte Salz ebenfalls nicht entfernen; man kann das Aussüssen fortsetzen, bis der Niederschlag nur noch den vierten Theil seines frühern Volumens ein-

nimmt, ohne dass das bleibende Viertel das beigemengte salpetersaure oder salzsaure Salz verloren hätte.

Mitscherlich hat eine ähnliche Beobachtung gemacht bei der Fällung des schwefelsauren Baryts aus dem salpetersauren Baryt; man weiss ferner, dass, wenn man zu schwefelsaurer Magnesia einen grossen Ueberschuss von Ammoniak setzt, ein körniges Hydrat niederfällt, welches 1,6 Proc. Schwefelsäure enthält, von welcher es durch Waschen nicht befreit werden kann. Abgesehen von dem theoretischen Interesse dieser Thatsachen, so erkennt man die Wichtigkeit, welche sie für analytische Untersuchungen haben.

Ehe ich zu der einfachen angegebenen Darstellung des reinen jodsauren Baryts gelangte, habe ich viele Arten der Darstellung versucht; ich habe eine grosse Anzahl von Analysen angestellt, welche mir alle $1\frac{1}{2}$ bis 2 Proc. Baryt zu viel gaben, so dass mir die ungewöhnliche Beimischung gewisser löslicher Substanzen in unbestimmten Verhältnissen ausser Zweifel war. Ich muss noch bemerken, dass in allen Fällen der jodsaure Baryt sehr deutlich krystallinisch war. Durch Anstellung dieser Analysen erkannte ich die Quelle der Salpeter- oder Salzsäure, welche in der aus jodsaurem Baryt dargestellten Jodsäure enthalten war.

Was die Constitution des jodsauren Baryts anlangt, so findet sich ein Zusammenhang mit mehreren Salzen dieser Base; so enthalten der oxalsaure und der essigsaure Baryt ebenfalls 1 Aequivalent Wasser. Der chlorsaure Baryt, den ich bei andern Untersuchungen analysirte, bildet schöne Krystalle, die gleichfalls 1 Aequivalent Wasser enthalten. Das weinsaure Salz, welches die Formel $\overline{T} + 2\,BaO$ hat, enthält 2 Aequivalente Wasser; Chlorbaryum enthält 2 Aequivalente Wasser auf 1 Aequivalent Baryum, aber diese müssen sich wie beim Chlorcalcium legen und so chlorwasserstoffsaures BaO, H_2O bilden:

$$Ba\,\dot{C}l + 2H_2O = BaO, H_2O + \dot{C}l\,\dot{H}.$$

Jodsaurer Strontian. Dieses Salz bietet keine Eigenthümlichkeiten dar; man erhält es ganz rein durch Zusatz von Jodsäure zu den löslichen Strontiansalzen. Es enthält 1 Aequivalent Wasser, welches es unter $+ 100°$ verliert.

Wasserverlust	3,88
berechnet	3,93 für H_2O.

Die Umwandlung des wasserhaltigen Salzes in schwefelsaures gab:

Erster Versuch	22,51
zweiter Versuch	22,49
berechnet	22,80.

Umwandlung des wasserfreien Salzes in schwefelsaures:

Versuch	23,34
berechnet	23,73.

Der jodsaure Strontian hat also zur Formel:

$$I_2 O_5, SrO, H_2O.$$

Jodsaures Natron. Dieses Salz wird wie das neutrale jodsaure Kali erhalten; es ist das löslichste von den jodsauren Salzen. Von 0 bis 40 Grad kann es von 43 bis 8 Proc. Wasser enthalten; diese zwei Zustände bilden zwei Grenzen mit einer grossen Anzahl von zwischenliegenden Wassergehalten.

Ich habe diese verschiedenen Hydratzustände mit der grössten Sorgfalt geprüft, ohne dazu zu gelangen, die einen von den andern scharf zu trennen und die Umstände, welche die Bildung bedingen, genau zu bestimmen. Ich werde mich begnügen, die analytischen Resultate anzuführen, welche die beste Uebereinstimmung darboten. Die beiden Grenzpuncte liessen sich mit geringerer Schwierigkeit als die übrigen erhalten.

Das Salz, welches sich aus einer kochenden oder auch aus einer + 70° heissen Flüssigkeit ausscheidet, ist wasserfrei.

Alle Hydrate dieses Salzes verlieren über Schwefelsäure ihr Wasser, bis sie nur noch 8 Proc. enthalten, welche 2 Aequivalenten entsprechen.

Wasserverlust:

Erste Analyse	8,39
zweite Analyse	8,30
berechnet	8,31.

Dasselbe jodsaure Salz, in schwefelsaures umgewandelt, gab, nachdem es vom Wasser befreit war, 15,58 Proc. Natron, berechnet 15,79; das jodsaure Natron ist bei einem genau bestimmten Hydratzustande nach der Formel:

$$I_2O_5, NaO, 2\,H_2O$$

zusammengesetzt.

Lässt man jodsaures Natron zuerst bei einer Temperatur von + 10 Grad krystallisiren, und bringt man hierauf die Mutterlauge

auf eine Temperatur von 0 Grad, so erhält man eine reichliche Menge Krystalle; diese Krystalle, einige Augenblicke zwischen Fliesspapier gebracht und während dieser Zeit mit einer feuchten Glocke bedeckt, die in Wasser von 0° tauchte, gaben bei der Analyse:

Erster Versuch 42,15 Proc. Wasser,
zweiter Versuch 42,07 - -
dritter Versuch 40,62 - -

Die Berechnung giebt für I_2O_5, NaO + 16 H_2O: 42,15 Proc. Wasser. Indem ich von Stunde zu Stunde das vorhergehende Product, welches unter denselben Bedingungen aufbewahrt wurde, analysirte, fand ich, dass es immer Wasser verliert, bis es nicht mehr als 35 Proc. davon enthält.

Ich erhielt so nach und nach:

38,27 Proc.
37,30

bis endlich

35,54 Proc.
35,65 -

Dieser letzte Wassergehalt entspricht der Formel:

I_2O_5, NaO, 12 H_2O.

Die Berechnung giebt 35,36 Proc. Wenn man die Temperatur nach und nach auf + 10°, + 15° steigen lässt, so verlieren die vorhergehenden Krystalle immer noch Wasser und enthalten, nachdem sie einige Tage in dieser feuchten, nicht erneuerten Atmosphäre gelegen haben,

nach dem ersten Versuche 31,51 Proc. Wasser,
nach dem zweiten Versuche 31,44 - -

Diess entspricht der Formel:

I_2O_5, NaO + 10 H_2O.

Die Berechnung giebt 31,29 Proc. Man erhält ziemlich oft jodsaures Natron mit 10 und 12 Aequivalenten Wasser, wenn man die Lösung bei + 6, + 8 und + 10° krystallisiren lässt.

Lässt man das Salz aus einer + 20° warmen Flüssigkeit krystallisiren, so ist der Wassergehalt, je nach dem Concentrationsgrade und je nach der Geschwindigkeit, mit welcher die Krystalle niederfallen, verschieden. So bestehen die erstern Krystalle gewöhnlich aus ziemlich grossen Octaëdern; sie enthalten 6 Aequivalente Wasser:

Erster Versuch 20,55
zweiter Versuch 21,40
berechnet 21,45 für die Formel:

I_2O_5, NaO, 6 H_2O.

Dieselbe Lösung, welche die vorhergehenden Krystalle lieferte, gab hierauf Krystallnadeln, in welchen ich nicht mehr als

im ersten Versuch 15,16 Proc.
im zweiten Versuch 15,40 - fand.

Die Berechnung giebt für I_2O_5, NaO + 4 H_2O: 15,40 Proc. Wasser. Endlich bildeten sich zuletzt in derselben Lösung sehr deutliche krystallinische Büschel, welche nicht mehr als

im ersten Versuch 8,31
im zweiten Versuch 8,08

enthielten.

Man sieht sich also auf das jodsaure Natron mit 2 Aequivalenten Wasser zurückgeführt, welches aus allen angegebenen Hydraten entsteht, wenn diese in einer trocknen Atmosphäre aufbewahrt werden.

Wenn diese verschiedenen Salze verschiedene Löslichkeit haben, was wahrscheinlich ist, so wird sich diese zwischen 0 und 40° durch eine sehr gebogene Linie darstellen lassen.

Es ist zu bemerken, dass das jodsaure Natron im hohen Grade den eigenthümlichen Wassergehalt zeigt, welcher der grössten Anzahl der Natronsalze angehört.

Die Darstellung des von Gay-Lussac angegebenen basischen jodsauren Natrons gelang mir eben so wenig wie die des basischen jodsauren Kali's.

Ein jodsaures Natron, das aus einer Lösung mit überschüssigem Natron krystallisirte, gab nach der Umwandlung in schwefelsaures Salz:

15,60 Proc. Natron,
berechnet 15,79 - - für I_2O_5, NaO.

Dieses Salz war vorher vom Wasser befreit und gab 8,90 Proc.; es war demnach ein neutrales Salz mit 2 Aequivalenten Wasser.

Bei allen den zahlreichen Analysen der verschiedenen jodsauren Salze ist mir nicht ein einziger Fall vorgekommen, der mich hätte die Existenz von basischen jodsauren Salzen können vermuthen lassen, obgleich Gay-Lussac im Gegentheil die Jodsäure für sehr fähig ansieht, basische Salze zu liefern.

Die Jodsäure bildet mit Natron ausserordentlich lösliche saure Salze, die weisse, fast gummiartige Massen bilden und deren Analyse keine so guten Resultate lieferte, dass ich sie anführen könnte.

Jodsaure Magnesia. Die Jodsäure schlägt die concentrirten Lösungen der Magnesiasalze nicht nieder. Behandelt man aber gebrannte Magnesia oder kohlensaure Magnesia mit Jodsäure, so löst sie sich auf, und durch Erkalten und Concentriren der Flüssigkeit erhält man eine reichliche Krystallisation von jodsaurer Magnesia.

Dieses Salz kann weder sauer noch alkalisch werden*); es enthält Wasser, das es nicht über Schwefelsäure verliert, von dem es aber bei hinreichender Wärme gänzlich befreit wird. Dieser Verlust betrug:

im ersten Versuch	16,16 Proc.	
im zweiten Versuch	16,12	-
im dritten Versuch	15,95	-
berechnet	16,14	- für 4 H_2O.

Das geglühte Salz, welches hierauf mit Salpetersäure behandelt und von Neuem geglüht wurde, gab:

beim ersten Versuch	10,71 Proc.	Oxyd,
beim zweiten Versuch	10,73	- -
berechnet	11,07	- -

Die jodsaure Magnesia ist demnach ein neutrales Salz nach der Formel:

$$I_2O_5, MgO, 4\,H_2O,$$

aber diese 4 Aequivalente lassen sich nicht im Ganzen davon trennen.

Zwischen 100 und 150° geht beinahe die ganze Menge des Wassers davon, aber es bleibt ein sehr kleiner Bruchtheil davon

---

*) Als ich das erste Mal jodsaure Magnesia darstellte, benutzte ich Magnesia, deren Ursprung mir unbekannt war. Ich machte zwei Lösungen in Wasser; zu der einen wurde Säure im Ueberschuss zugesetzt, die andere wurde mit überschüssiger Magnesia im Kochen erhalten. Beide Flüssigkeiten, für sich abgedampft, gaben neutrale Salze, aber mit verschiedenem Wassergehalt; das jodsaure Salz, welches mit überschüssiger Magnesia gekocht hatte, krystallisirte mit 6 Aequivalenten Wasser, wovon 2 leicht durch Verwittern verloren wurden.

Es gelang mir nie, dieses eigenthümliche Hydrat mit einer Magnesia anderen Ursprungs darzustellen.

zurück, der erst bei + 210° entweicht. Zwei Röhren wurden vergebens während acht Stunden bei einer Temperatur von 150 bis 170° erhalten; das darin enthaltene jodsaure Salz hatte diesen letzten Theil Wasser ohne die geringste Abnahme behalten. Der Verlust war in zwei Versuchen, wobei die Temperatur bis + 220° erhöht wurde, gleich:

Erster Versuch	0,66 Proc.	
zweiter Versuch	0,66	-
berechnet	0,67	- für $\frac{1}{6}$ H_2O,

wenn man für I_2O_5, $MgO + 4\,H_2O$ berechnet. Von den 4 Aequivalenten gehen also blos $3\frac{5}{6}$ Aequivalente fort, und das letzte Sechstheil entweicht erst bei einer viel höhern Temperatur.

Diess ist ein Sechstheil-Aequivalent Wasser, wie es das dreifach-jodsaure Kali ebenfalls enthält, so dass die jodsaure Magnesia, welche einer Temperatur von + 170° ausgesetzt war, sich eben so verhält, als wäre sie in dreifach-jodsaures Salz übergegangen und als hätten sich 3 Aequivalente Magnesia verbunden, um ein neues, von dem ersten verschiedenes Oxyd zu bilden. Das Wasser theilt sich auf dieselbe Weise und der letzte Theil entweicht in beiden Fällen bei ziemlich gleicher Temperatur, bei 240° aus dem dreifach-jodsauren Kali, bei 220° aus der durch die Wärme modificirten jodsauren Magnesia.

Wenn man das modificirte Magnesiasalz untersucht, so findet man, dass es völlig unlöslich geworden ist, während es sehr löslich war, als es sein Hydratwasser enthielt. 1 Grm. jodsaure Magnesia, die bis + 250° erhitzt worden war, wurde zwei Tage lang mit 500 Grm. destillirtem Wasser gekocht, wobei das verdampfte Wasser wieder ersetzt wurde, ohne dass es sich nach Verlauf dieser Zeit vollständig aufgelöst hätte. Man wird durch diese Thatsachen geneigt, anzunehmen, dass das Oxyd des Magnesium, so wie das Oxyd des Calcium, sehr verschiedene Gruppen darbieten kann, so dass dieses Oxyd im Wasser mit 4 Aequivalenten Wasser vereinigt ist und daher ein dem Calciumoxydhydrat analoges Oxyd bildet, während das andere eine Verbindung von mehreren Aequivalenten wasserfreien Oxyds darbietet. Diese Betrachtung findet in mehreren Magnesiasalzen ihre Bestätigung; so enthält die molybdänsaure Magnesia, wie auch die weinsaure, 4 Aequivalente Wasser. Das Chlorür ent-

hält 5 Aequivalente, was durch die bereits bei dem Chlorcalcium und Chlorbaryum angeführte Ansicht bestätigt wird.

$$Mg\dot{C}l + 5\,H_2O = MgO,\,4\,H_2O + \dot{C}l\,H.$$

Die kohlensauren Magnesiasalze, von so eigenthümlicher Zusammensetzung, lassen sich sehr gut durch die Annahme dieser zwei Verbindungsweisen erklären, und was die 3 Aequivalente wasserfreie Magnesia, zu einem einzigen verbunden, anlangt, so scheinen sie mit den besten aufgestellten mineralogischen Angaben übereinzustimmen.

Bevor man jedoch eine so wichtige Modification des Magnesiumoxyds annehmen kann, hielt ich es für rathsam, die Analyse der Salze dieser Basis fortzusetzen und sie von Neuem von diesem Gesichtspuncte aufzunehmen. Diese Untersuchung beschäftigt mich gegenwärtig.

Jodsaures Kupferoxyd. Die allerlei Schwierigkeiten, welchen ich bei der Analyse des jodsauren Kupferoxyds begegnete, haben mich bei den zahlreichen Formen, welche sie darbieten, das, was Graham von den oxalsauren Salzen dieses Metalles anführt, erkennen lassen. Nachdem er sie genau untersucht hatte, hatten sie ihm so viele Verschiedenheiten dargeboten, dass er keinen Schluss aus ihnen ziehen konnte. Es sind diess in Wahrheit proteusartige Verbindungen, welche aber in einem hohen Grade zeigen, auf welche Art die Mineralchemie eben so wie die organische Chemie zu einer so grosser Verschiedenheit der Resultate gelangen kann, beim Vorhandensein der nämlichen Elemente.

Erste Form des jodsauren Kupferoxyds. Bringt man in salpetersaures oder schwefelsaures Kupferoxyd Jodsäure, so entsteht ein voluminöser bläulichweisser Niederschlag, der sich ziemlich leicht wieder auflöst, wenn die Flüssigkeit geschüttelt wird, oder auch, wenn man eine grosse Menge Wasser auf den gebildeten Niederschlag giesst. Wartet man jedoch einige Augenblicke oder erhitzt man die Flüssigkeit, so ändert der Niederschlag sofort sein Ansehen, er wird dicht, körnig, nimmt eine viel dunklere Farbe an und ist plötzlich unlöslich geworden. Die Flüssigkeit, aus welcher der erste Niederschlag fiel, trübt sich sehr bald und lässt ein körniges, unlösliches jodsaures Salz fallen.

Wenn der lösliche Niederschlag schnell zwischen Fliesspapier ausgepresst wird, so behält er einige Zeit sein erstes An-

sehen; aber bald nimmt er eine andere Farbe an, wird hart und körnig, und wenn man ihn zwischen Fliesspapier liegen lässt, so bleibt er immer feucht, obgleich er vorher stark ausgedrückt worden ist; hiernach ist er plötzlich unlöslich.

Das lösliche jodsaure Kupferoxyd von so kurzer Existenz ist ohne Zweifel ein wasserhaltigeres jodsaures Salz als das, welches man daraus erhält und welches man leicht aussüssen, trocknen und analysiren kann.

Ich versuchte ein Oxyd zu finden, das diesem jodsauren Salze entspräche, und ich fand, dass das Kupferoxyd, welches bei der Temperatur des schmelzenden Eises durch Kali niedergeschlagen und hierauf mit bei 0° erkaltetem Wasser ausgewaschen wird, sich sehr leicht in Jodsäure bei niedrig gehaltener Temperatur auflöste; aber nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit, sobald sie die umgebende Temperatur angenommen hat, und bald lässt sie unlösliches jodsaures Kupferoxyd niederfallen.

Dieser erste Zustand des jodsauren Kupferoxyds, obgleich er sehr vergänglich ist, scheint mir ziemlich bezeichnend, um einige analoge Fälle daran anzuschliessen. Man weiss, dass es eine grosse Anzahl Niederschläge giebt, die sich nur langsam bilden; es ist sehr wahrscheinlich, dass man unter diesen Umständen auf der Grenze zwischen zwei verschiedenen Salzen ist, welche mit demselben Oxyd unter zwei gleichmässig verschiedenen Zuständen gebildet werden können; die Menge des Wassers kann diese Verschiedenheit in den Oxyden hervorbringen, aber das Oxyd kann noch sehr verschiedene Zustände annehmen und sie in die Constitution der Salze übergehen lassen, ohne dass der Wassergehalt daran einen Antheil hat.

Zweite Form des jodsauren Kupferoxyds. Wenn man salpetersaures oder schwefelsaures Kupferoxyd in Jodsäure giesst, so erhält man fast augenblicklich die unlösliche Modification; dieses unlösliche jodsaure Salz ist, wenn es rein ist, hellblau; enthält das Kupfersalz Eisen, so ist die Farbe grün.

Dieses jodsaure Kupferoxyd erhält man rein durch Behandlung von frischgefälltem kohlensaurem Kupferoxyd oder von Kupferoxyd, bei einer Temperatur von + 15 bis 20° erhalten, mit überschüssiger Jodsäure. Es ist noch rein, wenn man das salpetersaure oder schwefelsaure Kupferoxyd in die Jodsäure giesst; aber macht man es umgekehrt, so enthält das jodsaure

Kupferoxyd stets entweder schwefelsaures oder salpetersaures Kupferoxyd beigemengt.

Das so dargestellte jodsaure Kupferoxyd enthält 1 Aequivalent Wasser, welches es nicht unter einer Temperatur von + 240° verliert.

		Wasserverlust.
Jodsaures Kupferoxyd, durch Eingiessen von schwefelsaurem Kupferoxyd in Jodsäure erhalten:	Erster Versuch	4,32
	zweiter Versuch	4,54.
Jodsaures Kupferoxyd, durch Behandlung des kohlensauren Kupferoxyds mit Jodsäure:	Erster Versuch	4,32
	zweiter Versuch	4,41
	dritter Versuch	4,32
	berechnet	4,16.
Wasserfreies jodsaures Kupferoxyd, in Oxyd umgewandelt, gab:	Erster Versuch	19,28
	zweiter Versuch	19,29
	berechnet	19,22.

Demnach hat das unter den angegebenen Umständen erhaltene jodsaure Kupferoxyd die Formel:

$$I_2O_5, CuO, H_2O.$$

Die durch das jodsaure Salz, welches durch Eingiessen von Jodsäure in schwefelsaures Kupferoxyd erhalten war, zurückgehaltene Schwefelsäure wurde in zwei Versuchen bestimmt; sie entsprach 2,5 Proc. schwefelsaurem Kupferoxyd. Die Menge der mit dem jodsauren Kupferoxyd gemengten Schwefelsäure lässt sich leicht bestimmen, wenn man das erstere Salz vollständig erst durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure, hierauf mit metallischem Zink zersetzt, welches man zusetzt, wenn eine deutliche Entwickelung von Chlor eintritt. Man muss beim Zusatz des Zinks die Flüssigkeit mit einer ziemlich grossen Menge Wasser verdünnen. Man schlägt hierauf die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt nieder.

Was die Menge des beigemengten salpetersauren Kupferoxyds anlangt, so begnügte ich mich, die Gegenwart von Salpetersäure in dem bei 230 bis 240° fortgehenden Wasser nachzuweisen.

Ich habe ausserdem diese verschiedenen jodsauren Salze analysirt, um zu sehen, ob sie nicht Doppelsalze bildeten; aber das Verhältniss des Oxyds und der Jodsäure erlaubt nicht, diese Ansicht anzunehmen. Die jodsauren Salze, welche schwefelsaure und salpetersaure Salze enthalten, bilden eben so viel Verschiedenheiten als die zweite Form des jodsauren Kupferoxyds. Sie vermehren die Beispiele der ungewöhnlichen Zwischenlagerungen, auf welche ich beim jodsauren Baryt hingewiesen habe.

Dritte Form des jodsauren Kupferoxyds. Hat man das bei einer Temperatur von + 15 bis 20° dargestellte Kupferoxyd lange ausgewaschen, oder ist es 15 bis 20 Stunden vorher dargestellt worden, oder ist es einige Zeit mit Wasser im Kochen erhalten worden, und ist es völlig schwarz, so wird es von der Jodsäure in ein olivengrünlichgraues Pulver umgewandelt. Ein mehrere Stunden lang fortgesetztes Kochen bringt diese Farbe nicht zum Verschwinden. Man könnte diese dem beigemengten Oxyd zuschreiben, welches der Einwirkung der Jodsäure widerstanden hätte, dem ist aber nicht so; bei der ersten Einwirkung hat das Oxyd die Menge von Säure aufgenommen, mit der es sich verbinden kann; es ist ein jodsaures Salz von eigenthümlicher Constitution, welches sich gebildet hat.

Dieses jodsaure Salz verliert sein Wasser bei einer wenig höhern Temperatur als das vorhergehende Salz. Diese Entwässerung wurde mehreremal auf ganz gleiche Weise ausgeführt. Das vorhergehende Salz I_2O_5, CuO, H_2O ist stets völlig wasserfrei, ehe dieses angefangen hat, Wasser abzugeben; es giebt es in der That erst bei 270 bis 280° ab, also ungefähr bei 40° über dem Zersetzungspuncte des vorhergehenden.

Diese Wassermenge ist geringer; sie wurde gefunden:

im ersten Versuche zu	3,27
im zweiten Versuche zu	3,37
im dritten Versuche zu	3,33
im vierten Versuche zu	3,19,

die Berechnung giebt 2,83 Proc. Wasser für $\frac{2}{3}$ H_2O, verbunden mit I_2O_5, CuO. Wie bei allen diesen Wasserbestimmungen ist es unmöglich, die Gegenwart einiger Spuren organischer Substanzen zu vermeiden, welche die Zersetzung einer geringen Menge Säure herbeiführen; hieraus folgt, dass der Versuch stets eine um drei bis vier Tausendtheile zu hohe Menge an Wasser giebt.

Diess findet sich bei allen den Wasserbestimmungen, die bei einer höhern Temperatur angestellt sind, wenn der Verlust nicht stufenweise geschah, denn in dem ersten Falle fand sich nur der erste Verlust etwas zu hoch.

Die Menge der andern Elemente wurde durch die Bestimmung des Kupfers gefunden. Das wasserfreie Salz gab:

Erster Versuch	19,32	Proc. Oxyd,
zweiter Versuch	19,27	- -
berechnet	19,22	- -

Das wasserhaltige Salz gab:

beim Versuch	18,88	Proc.
berechnet	18,70	-

Will man die Formel dieses jodsauren Salzes I_2O_5, CuO, $\frac{2}{3}H_2O$ umschreiben, so glaube ich, muss es wie ein saures jodsaures Salz angesehen werden, analog dem dreifach-jodsauren Kali, und durch die Formel

$$I_2O_5,\ 3\ CuO + 2\ I_2O_5,\ H_2O$$

dargestellt werden; ich betrachte hier 3 Aequivalente Kupferoxyd genau so verbunden wie in der jodsauren Magnesia, und diese 3 so verbundenen Aequivalente bilden ein ganz verschiedenes Oxyd. Ich könnte diese Ansicht durch verschiedene Kupfersalze unterstützen, deren Zusammensetzung am genauesten bestimmt ist; aber eine solche Erörterung würde zu weit führen und kann nur durch eine neue Untersuchung der Kupfersalze bestimmt werden. Dasselbe gilt von der folgenden Form des jodsauren Kupferoxyds.

Vierte Form des jodsauren Kupferoxyds. Nimmt man Kupferoxyd, welches mehrere Stunden der Rothglühhitze ausgesetzt war, und lässt es einige Augenblicke mit einer Lösung von Jodsäure in Berührung, so sieht man nicht das Ansehen des Oxyds sich verändern; bringt man aber das Gemisch auf ein Filter und süsst es aus, bis das Wasser keine saure Reaction mehr zeigt, so findet man, dass dieses schwarze Pulver 70 Proc. seines Gewichts Jod und Sauerstoff verlieren kann. Mit einem Worte, einige Augenblicke waren hinreichend, um das Kupferoxyd in jodsaures umzuwandeln, ohne dass eine bemerkbare physikalische Veränderung gleich anfangs die Einwirkung angezeigt hätte. Dieses schwarze jodsaure Salz erinnert auf auffallende Art an die

braunen, durch Kupferoxyd gebildeten Salze, denen man sowohl im Mineralreiche als bei den Kunstproducten begegnet.

Dieses vierte jodsaure Salz zeichnet sich noch durch seine Constitution vor den drei andern aus; es verliert sein Wasser bei 270 bis 280°, aber es enthält weniger als die andern:

Erster Versuch 2,58 Proc. Wasser,
zweiter Versuch 2,61 - -

Durch den Kupferoxydgehalt entfernt es sich noch mehr von diesen:

Erster Versuch	29,70
zweiter Versuch	30,80
dritter Versuch	31,22.

Die zwei letzten sind aus einem in der Kälte bereiteten Salze bestimmt; das erste Salz war mit einer Lösung von Jodsäure erhitzt worden. Lässt man das schwarze jodsaure Salz einige Augenblicke kochen, so verwandelt es sich in ein graues jodsaures Salz von der dritten Form:

$$I_2O_5, 3\,CuO + 2\,I_2O_5, H_2O.$$

Die Menge des aus dem schwarzen Salze verlorenen Wassers und die Menge des erhaltenen Oxyds nöthigen, eine doppelte relative Menge Oxyd anzunehmen, als das vorhergehende Salz enthielt, so dass dieses zur Formel haben würde:

$$I_2O_5, 6\,CuO + 2\,I_2O_5, H_2O.$$

Die Berechnung giebt in der That:

Oxyd 31,49 Proc.
Wasser 2,38 -

Dieses würde noch ein Salz mit 3 Aequivalenten Säure und einem einzigen Aequivalent Base sein, aber diese Base würde 6 Aequivalente Kupferoxyd enthalten, die zu einem einzigen, ganz verschiedenen Aequivalent Oxyd verbunden sind.

Die Bildung dieses letzteren Salzes lässt die Existenz einer grossen Anzahl bis jetzt verkannter Salze annehmen, die durch die geglühten Oxyde gebildet wurden. Man glaubte, dass dieses keine Verbindung wäre, weil das Oxyd sein Ansehen nicht änderte; das jodsaure Kupferoxyd zeigt, dass man bei den Untersuchungen genauer verfahren muss.

Ich habe hier die Untersuchung der jodsauren Salze beendigt; einige liessen sich nicht darstellen. Das neutrale jodsaure Am-

moniak ist nur von kurzem Bestehen; es erleidet unaufhörlich einen Ammoniakverlust, der nicht erlaubt, es zu untersuchen, und die sauren jodsauren Salze dieser Base verpuffen mit Heftigkeit bei 170°, ehe sie einen Verlust an Wasser erleiden. Das jodsaure Eisenoxydul zersetzt sich bei der gewöhnlichen Temperatur, indem es sich weiter oxydirt. Was die andern anlangt, so habe ich mich überzeugt, dass ihre Beschreibung so eng mit der jeder Base zusammenhängt, dass sie davon wirklich untrennbar wird. Ich konnte in einer einzigen Arbeit nicht so viele verschiedene Fragen erörtern; wenn ich mich aber nicht täusche, so wird die eben gegebene Constitution der jodsauren Salze neue Untersuchungen über die Rolle, welche mehrere Basen spielen, veranlassen.

Dieselbe Base kann eben so bedeutende Modificationen erleiden, als die sind, welche Graham für eine und dieselbe Säure nachgewiesen hat; diese Modificationen gehen durch alle Verbindungen, welche die Base eingeht, und man wird ohne Zweifel bald erkennen, dass Sauerstoff und ein Metall, indem sie in denselben Verhältnissen vereinigt bleiben, ganz verschiedene Gruppen bilden können, so dass die eine von der andern eben so weit entfernt ist als bis jetzt das Kupferoxyd vom Bleioxyd.

Diese Molecülärveränderungen der Basen sind nicht mit der Constitution der Salze vergleichbar, wie es seit den schönen Untersuchungen von Graham angenommen schien; bei den jodsauren Salzen äussert sich offenbar der vorwaltende Einfluss der Säuren nicht, deren verschiedene Hydrate die ganze Reihe der Salze begründen müssten. Dieser Einfluss wird sich vielleicht auf einzelne Gruppen beschränken; aber die verschiedenen Säuren werden in den meisten Fällen eine grössere Verwandtschaft zu dieser oder jener Anordnung der Base zeigen und meistens ohne Zweifel auf alle Anordnungen der Basen übergehen.

LXVI.

Ueber das Königswasser und über einen eigenthümlichen Körper, welchem es seine hauptsächlichen Eigenschaften verdankt.

Von

Baudrimont.

(*Journ. de pharm. et de chim. Janvier* 1844. *pag.* 49.)

Obgleich das Königswasser seit mehreren Jahrhunderten bekannt ist, und obgleich es öfters angewandt wird, so ist es doch nur selten der Gegenstand der Untersuchungen der Chemiker gewesen. Man glaubt allgemein, dass es seine Eigenschaft, das Gold aufzulösen, der Gegenwart von freiem Chlor verdankt; Edmund Davy publicirte jedoch 1831 eine Abhandlung, in welcher er zu beweisen sucht, dass der wirkende Körper des Königswassers ein besonderes Gas ist, welches aus gleichen Volumen Chlor und Stickoxydgas ohne Condensation gebildet ist. Er führt an, dass dieses Gas ein specifisches Gewicht von 1,759 habe, und giebt ihm den Namen Chlorstickoxydgas (*chloronitreux*). Der von Edmund Davy eingeschlagene Weg, dieses Gas zu erhalten, besteht darin, dass er geschmolzenes Chlornatrium oder Chlorkalium und concentrirte Salpetersäure zusammenbringt. Die Natur der auf einander einwirkenden Körper und die Zusammensetzung des Chlorstickoxydgases zeigen deutlich, dass es unmöglich ist, dieses Gas frei von beigemischtem Chlor zu erhalten, wie man aus dieser Gleichung sieht:

$$4\ddot{N}\,O_6H + 3\ddot{C}l\,Na = 3\ddot{N}\,O_6Na + \ddot{N}O_2,\ \ddot{C}l_2 + \ddot{C}l.$$

Da die Gegenwart des Chlors in dem genannten Gase keineswegs erlaubt, diese Eigenschaften auf eine genügende Art zu studiren, so glaubte ich, dass neue Untersuchungen nicht ohne Interesse sein würden. Ich erhielt folgende Resultate:

Erhitzt man ein Gemisch von zwei Gewichtstheilen Salpetersäure und drei Theilen Chlorwasserstoffsäure, so beginnt bei ungefähr + 86° die Entwickelung eines rothen Gases. Lässt man dieses Gas in eine Uförmige Röhre streichen, deren äusseren Wände mit zerstossenem Eise umgeben sind, so befreit man es von condensirbaren Theilen, die es mit fortgerissen haben könnte.

Der Versuch hat gelehrt, dass die ersten Portionen des Gases mit Chlorwasserstoffsäuregas gemischt und dass nur die letzten hinreichend rein sind.

Dieses Gas röthet trocknes Lakmuspapier nicht, aber es entfärbt es in einigen Stunden; feuchtes Lakmuspapier wird davon geröthet. Bei 0° löst das Wasser 0,3928 seines Gewichts oder das 121fache seines Volumens auf. Diese Flüssigkeit ist hellroth und hat ein specifisches Gewicht von 1,1611. In einer vor der Lampe zugeschmolzenen Röhre eingeschlossen, wird es, lange Zeit der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt, nicht entfärbt. Es besitzt übrigens alle von dem Königswasser bekannten Eigenschaften.

Das Gas aus dem Königswasser greift mehrere Metalle, als Gold und Platin, an; wirft man gepulvertes Arsenik oder Antimon in dieses Gas, so entzünden sich diese; auf Phosphor übt es sonderbarer Weise kaum eine merkliche Einwirkung aus, selbst wenn man ihn durch Hülfe von Wärme geschmolzen hat. Der wirkende Bestandtheil des Königswassers vereinigt sich nicht direct mit den Metalloxyden; er giebt ein Chlorid und ein salpetersaures Salz durch eine leicht zu erklärende Einwirkung. Die Menge des gebildeten Chlorids übersteigt stets die durch die Theorie angegebene, nämlich zwei Aequivalente gegen ein Aequivalent Nitrat, ohne Zweifel daher, weil dieser Körper die salpetersauren Salze zersetzt und sie in Chloride umwandelt.

Lässt man das Gas in ausgezogene Röhren streichen, die in einer Frostmischung von Seesalz und zerstossenem Eise stehen, so wird es flüssig.

Der flüssige Körper ist dunkelroth, aber viel weniger als die unterchlorige Säure. Er kocht bei — 7,2°; sein specifisches Gewicht bei + 8° ist 1,3677. Sein Ausdehnungscoëfficient, über seinem Siedepuncte in verschlossenen Röhren gemessen, wächst sehr schnell;

zwischen 0 und + 6° ist er 0,0020091,
zwischen + 6,4° und + 18,4° ist er 0,0035648.

In einer Röhre von 12 Millimeter innerem Durchmesser, die eine andere Röhre von 3,25 Mm. äusserem und 1,20 Mm. innerem Durchmesser enthält, ist die Differenz der zwei Niveaux der Flüssigkeit bei + 6,8° = 5 Millimeter.

Ich habe zahlreiche Versuche angestellt, um die Strahlenbrechung dieser Flüssigkeit, so wie die specifische Wärme und die latente Wärme seines Dampfes zu bestimmen, aber die erhaltenen Resultate sind zu unvollkommen, um sie veröffentlichen zu können.

Das specifische Gewicht des rothen Gases, auf zwei verschiedenen Wegen bestimmt, ist ungefähr 2,49.

Die Flüssigkeit greift alle Metalle an, die man mit ihr in Berührung bringt. Mit pulverförmigem Silber, wie man es durch Reduction des Chlorsilbers erhält, explodirt sie und verschwindet. Sie verdampft, ohne den Phosphor anzugreifen.

Die Analyse hat gezeigt, dass der wirkende Theil des Königswassers aus Stickstoff, Sauerstoff und Chlor in folgenden Verhältnissen gebildet ist:

Stickstoff	12,6	175	$= \ddot{N}$
Sauerstoff	22,4	300	$= 3O$
Chlor	65,0	885	$= 2\dot{C}l$
	100,0	1360	$= \ddot{N}O_3\dot{C}l_2$.

Die Zusammensetzung dieses Körpers zeigt, dass er durch eine ähnliche Formel wie die der wasserfreien Salpetersäure vorgestellt werden kann, nämlich $\ddot{N}\overline{O_3\,O_2}$ ist ähnlich mit $\ddot{N}\overline{O_3\,\dot{C}l_2}$; deshalb schlage ich in Beziehung auf die Bezeichnung der Chlorschwefelsäure den Namen *Chlorstickstoffsäure* oder *Chlorsalpetersäure* vor, obgleich der Körper in der Wirklichkeit keine Säure ist, da er keine Basen sättigt. 1 Aequivalent Chlorstickstoffsäure entspricht 6 Dampfvolumen.

Die Liquefaction des Chlorstickstoffsäuregases, der Siedepunct des flüssiggewordenen Gases, seine Löslichkeit in Wasser, seine Einwirkung auf Metalloxyde zeigen deutlich, dass dieser Körper von einer eigenthümlichen, genau bestimmten Natur ist und dass seine Zusammensetzung der der angenommenen wasserfreien Salpetersäure entspricht.

LXVII.

Ueber die oxydirende Einwirkung des chlorsauren Kali's auf neutrale Substanzen.

Von

Barreswill.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. Août* 1843. *p.* 105.)

Bei Untersuchung des chlorsauren Kali's als Oxydationsmittel beobachtete Barreswill in Verbindung mit Camillo Koechlin eine interessante Thatsache. Mischt man nämlich eine warme Lösung von chlorsaurem Kali mit einer gleichfalls warmen Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so trüben sich die vollkommen klaren Flüssigkeiten und enthalten einen reichlichen rothen Niederschlag suspendirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist ebenfalls roth gefärbt. Hierbei findet eine der einfachsten und reinsten Reactionen statt. Das chlorsaure Kali verliert seinen ganzen Sauerstoff, der an das Eisenoxydul tritt, wodurch dieses in zum Theil neutrales, zum Theil basisches schwefelsaures Eisenoxyd übergeht, ohne dass sich ein überchlorsaures Salz bildet.

$$KO, ClO_5 + 12\,FeO, SO_3 = KCl, 3\,Fe_2O_3, (SO_3)^3 \text{ (in Lösung)} + 3\,Fe_2O_3, SO_3 \text{ (niedergeschlagen)}.$$

Dieselbe Einwirkung geht auch in der Kälte, nur langsamer vor sich. Beim Siedepuncte tritt zu dieser Einwirkung noch die des neutralen schwefelsauren Eisenoxyds auf das chlorsaure Kali hinzu, welche mit der der Schwefelsäure verglichen werden kann. In der That, das schwefelsaure Eisenoxyd geht in basisch-schwefelsaures Eisenoxyd über, während die zwei Aequivalente Säure auf das chlorsaure Kali einwirken. Das in der Wärme niedergeschlagene basische Salz ist gelb, wasserfrei und in Säuren schwer löslich, während das in der Kälte niedergeschlagene basische Salz roth, wasserhaltig und sehr löslich in verdünnten Säuren ist. Alle neutralen Eisenoxydulsalze reagiren auf dieselbe Art, alle neutralen Körper, die fähig sind, aus der Luft Sauerstoff aufzunehmen, verhalten sich ähnlich, indem das chlorsaure Kali seinen ganzen Sauerstoff abgiebt.

Eisen und Zink oxydiren sich in einer Lösung von chlorsaurem Kali, und bald enthält die Flüssigkeit nur Chlorüre; die

übrigens energische Einwirkung wird durch die sich bildende Oxydschicht, welche das Metall schützt, auffallend verlangsamt.

Blei oxydirt sich unter diesen Umständen nicht; bringt man es aber bei Abschluss der Luft zugleich mit Wasser, chlorsaurem Kali und Kohlensäure zusammen, so wird es nach und nach zu kohlensaurem Bleioxyd verwandelt, ein Vorgang, der die zuerst von Pelouze aufgestellte Theorie über die Bildung des Bleiweiss bestätigt.

Das in Wasser aufgelöste chlorsaure Kali ist also ein starkes Oxydationsmittel für neutrale Körper, an welche es den Sauerstoff der Säure und der Basis abgiebt. Die Einwirkung ist mit der der Luft oder des Wasserstoffsuperoxyds zu vergleichen. Diese Eigenschaft wird ohne Zweifel häufige Anwendung finden.

LXVIII.

Untersuchungen über die Metallsäuren.

Von

Edm. Frémy.

5. Abhandlung.

(*Compt. rend.* No. 4. 22. *Janv.* 1844.)

Ich habe in vier Abhandlungen die Haupteigenthümlichkeiten der durch die gewöhnlichen Metalle gebildeten Säuren zu schildern versucht. Ich mache in dieser Abhandlung die ersten Resultate meiner Versuche über das Osmium und Iridium bekannt.

Diese beiden Metalle, welche wegen der Häufigkeit ihres Vorkommens in dem Platinerze und wegen ihrer Eigenschaften vielleicht künftig zu nützlichen Anwendungen Veranlassung geben können, sind bisher noch wenig genau studirt worden. Auch Berzelius sagt am Schlusse seiner wichtigen Abhandlung über das Osmium und Iridium, dass seine Versuche nur als ein erster Entwurf zu der langen und schwierigen Geschichte der das Platin begleitenden Metalle angesehen werden könnten.

Ich habe es für nöthig gehalten, bevor ich die durch das Osmium und Iridium gebildeten metallischen Säuren studirte, eine Untersuchung dieser beiden Metalle im Ganzen vorzunehmen. Ich will deswegen in dem ersten Theile dieser Abhandlung die

Methoden mittheilen, welche ich angewandt habe, um das Osmium und das Iridium vollkommen rein darzustellen; der zweite Theil wird dann der Untersuchung und Analyse der durch diese Metalle gebildeten Salze gewidmet sein. Die Rückstände des Platinerzes, mit welchen meine Versuche ausgeführt worden sind, verdanke ich dem Platinfabricanten Herrn Desmoutis.

Wenn das Osmium bisher nur von einer geringen Anzahl von Chemikern untersucht worden ist, so liegt dieses wohl grossentheils darin, dass dieser eigenthümliche Körper, welcher mehr dem Arsenik gleicht als dem Platin, welchem man ihn indessen nebenordnet, bei Gegenwart von Sauerstoff eine flüchtige Säure bilden kann, deren schwer zu condensirende Dämpfe auf den thierischen Organismus einen sehr nachtheiligen Einfluss äussern. Berzelius erklärt auch in seiner Abhandlung über das Osmium, dass er nur zwei Grammen dieses Metalles zu seiner Disposition gehabt habe.

Ich glaubte daher, der einzige Weg, ohne Gefahr eine genaue Untersuchung über das Osmium anzustellen, wäre der, dass man dasselbe in krystallinischen und leicht zu reinigenden Verbindungen darzustellen suchte, und diese Absicht glaube ich vollkommen erreicht zu haben.

Das nach Berzelius's Methode bereitete Iridium ist niemals vollkommen frei von Osmium gewesen, denn dieser berühmte Chemiker sagt, dass das an der Luft erhitzte Iridium immer noch Dämpfe von Osmiumsäure entwickelt habe. Das Iridium, welches ich bereite, ist rein und enthält kein Osmium.

Ich will jetzt die Methode mittheilen, welche ich bei der Darstellung des Osmiums und Iridiums angewandt habe.

Ich vermische zuerst 100 Grammen des Rückstandes vom Platinerze mit 300 Grammen Salpeter; ich bringe diese beiden Substanzen in einen grossen Pariser Schmelztiegel (*creuset de Paris*) und erhitze sie eine Stunde lang in einem Windofen bei der Temperatur des Rothglühens.

Nach dieser Calcination wird die Masse auf eine metallene Platte ausgegossen; diese Operation muss an der Luft gemacht werden und es ist nothwendig, sich das Gesicht zu bedecken; denn ohne diese Vorsicht wirken die Dämpfe der Osmiumsäure heftig auf die Haut ein.

Während der Calcination mit Salpeter verliert man eine gewisse Quantität Osmiumsäure; aber ich habe erkannt, dass die Menge dieser Säure, wenn man sie condensiren könnte, nicht immer die Unbequemlichkeit der Calcination in einer Porcellan-Retorte compensiren würde.

Die decantirte Masse, welche osmium- und iridiumsaures Kali enthält, wird in einer Retorte mit Salpetersäure behandelt, welche die Osmiumsäure frei macht, die man von einer concentrirten Kalilösung absorbiren lässt.

Der Rückstand von dieser Destillation wird mit Wasser behandelt, welches den Salpeter, und mit Chlorwasserstoffsäure, welche das Iridiumoxyd auflöst.

Man erhält also auf diese Art das Osmium im Zustande von osmiumsaurem Kali und das Iridium als ein auflösliches Chlorür.

Ich habe bemerkt, dass das osmiumsaure Kali entweder mit Entwickelung von Sauerstoff, oder indem es denselben an andere Körper abgiebt, sich leicht in ein rothes Salz verwandelt, welches in schönen Octaëdern krystallisirt und das ich *osmigsaures Kali* (*Osmite de potasse*) nenne. Dieses Salz enthält nämlich eine an Sauerstoff weniger reiche Säure als die Osmiumsäure, denn dieselbe zersetzt sich unter dem Einfluss von schwachen Säuren in Osmiumsäure und in schwarzes Osmiumsesquioxyd.

Ich bereite das osmigsaure Kali gewöhnlich auf die Weise, dass ich eine kleine Menge Alkohol in die Auflösung des osmiumsauren Kali's giesse; die Flüssigkeit erhitzt sich, nimmt eine rothe Farbe an und setzt ein krystallinisches Pulver von osmigsaurem Kali ab; auf diese Art kann das Osmium oft vollständig aus seiner Auflösung gefällt werden. Man kann dieses Salz mit Alkohol waschen, welcher es nicht auflöst, und das Salz dann aufbewahren, ohne dass es sich verändert. Es dient zur Darstellung aller Osmiumverbindungen.

Wenn man es in der Kälte mit einer Auflösung von Ammoniaksalz behandelt, so löst es sich anfangs auf und zersetzt sich sogleich, um ein neues gelbes Salz zu bilden, das in kaltem Wasser fast unlöslich ist.

Diess ist das auf eine so einfache Weise dargestellte Salz, welches, in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, vollkommen reines Osmium giebt.

Das osmiumsaure Kali, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, entwickelt Osmiumsäure und giebt eine Chlorverbindung von Osmium, welche unter dem Einflusse des Ammoniaksalzes ein mennigrothes, in Wasser sehr wenig auflösliches Präcipitat erzeugt.

Ich führe hier dieses rothe Salz an, weil es zur Darstellung des Osmiums verwandt werden kann (denn bei der Calcination giebt es dieses Metall im reinen Zustande), und dann, weil man es bei der Darstellung des Iridiums wiederfindet.

Diese Thatsachen bewirken, wie ich glaube, dass die Darstellung des Osmiums und seiner Salze leicht auszuführen sein wird.

Um das Iridium auszuziehen, behandle ich das Iridiumchlorür, dessen Darstellung ich im Vorhergehenden angegeben habe, mit Salmiak; es bildet sich ein rothbraunes Präcipitat, eine Verbindung der Chloride des Osmiums und des Iridiums mit dem Ammoniaksalze.

Ich habe glücklicher Weise eine sehr einfache Methode gefunden, um diese beiden Doppelsalze von einander zu trennen.

Die schweflige Säure, indem sie dem Doppelsalze des Iridiums Chlor entzieht, macht dasselbe auflöslich in Wasser, während das Doppelsalz des Osmiums keine Reduction erleidet. Ich lasse also einen Strom von schwefliger Säure auf die beiden in Wasser aufgerührten Doppelsalze einwirken; das Iridium wird aufgelöst und das Osmium bleibt als Niederschlag im Zustande des rothen Salzes zurück.

Auf solche Weise ist die Trennung dieser beiden Metalle, welche bei Befolgung anderer Methoden immer unvollkommen war, durch die so eben angeführte Methode sehr leicht und einfach gemacht worden.

Das auflösliche Iridiumsalz krystallisirt aus der Auflösung des Ammoniaksalzes in dicken braunen Prismen heraus; es ist deswegen leicht von demselben zu reinigen. Wenn man es in einem Strome von Wasserstoffgas calcinirt, so erhält man reines Iridium, welches in diesem Falle die Krystallform des Doppelsalzes beibehält.

Das auflösliche Iridiumsalz kann unter dem Einflusse von Chlor sich wiederum in das schwarze unlösliche Salz umwandeln.

Diess sind die Thatsachen, welche ich in dieser Abhandlung mittheilen wollte; in einer anderen Abhandlung werde ich nächstens die Resultate meiner Versuche über die Verbindungen dieser beiden Metalle bekannt machen, deren Darstellung und Studium ich glaube vereinfacht und erleichtert zu haben.

LXIX.

Ueber den Chromgehalt des Serpentins.

Von

Dr. ***J. F. Süersen.***

Herr Professor Ficinus in Dresden zeigt S. 491 des 29sten Bandes dieser Zeitschrift an, dass er 1819 bei Untersuchung des getropften Serpentins von Waldheim in demselben einen damals unbestimmbaren metallischen Bestandtheil gefunden habe, der nach den von ihm (im 11ten Bande der Schriften der mineralogischen Gesellschaft zu Dresden, S. 200) angegebenen Eigenschaften Vanadin gewesen sein müsse.

Durch die Aufsuchung des Vanadins in 3 Unzen Serpentins von zerbrochenen Pistillen wurde diese Vermuthung bei ihm zur Gewissheit erhoben, indem derselbe mit den aus dem Serpentin gewonnenen Salzen Reactionen erhielt, welche ihn auf einen nicht unbedeutenden Gehalt von Vanadinsäure im Serpentin schliessen liessen.

Herr Professor Ficinus glaubt daher auch ferner, dass der Gehalt an Vanadin im Serpentin hinreiche, um annehmen zu können, dass dieser seine Färbung nicht dem Chrom, wie bisher angenommen wurde, sondern dem Vanadin zu verdanken habe, und dass man diese Annahme auch auf viele andere grüne talkerdehaltige Mineralien ausdehnen könne.

Es hat sich gegen diese Meinung schon eine Stimme erhoben, indem Herr Dr. Vogel jun. in München im 30sten Bande dieses Journals S. 474 u. ff. anführt, dass derselbe bei der Untersuchung von zwei Serpentinarten, einer hellgrünen und einer schwarzen Varietät, *wohl* eine nicht unbedeutende Quantität Chroms aufzufinden im Stande war, dagegen aber die Gegenwart des Vanadins *nicht* darzulegen vermochte.

Es sei mir erlaubt, mich dieser Behauptung des Herrn Dr. Vogel anschliessen und durch einige Thatsachen bestätigen zu dürfen, dass es Serpentinspecies giebt, in denen allerdings eine nicht ganz geringe Menge Chromoxyd nachgewiesen werden könne.

Uebrigens enthalte ich mich, darauf einzugehen, in wie weit der Chromgehalt zur Färbung des Serpentins beitragen müsse. Eben so wenig lasse ich mich auf die Untersuchung der Frage ein, ob Varietäten des Serpentins, der ausser Talksilicat, Talkhydrat und Eisenoxydul auch oft Beimengungen von Magneteisenstein, Chromeisenstein, Schillerspath, Arsenio-Siderit u. s. w. zeigt, nicht auch Vanadin haltende Beimengungen führen können.

Herr Professor Ficinus bediente sich zur Aufsuchung des Vanadins im Serpentin zerbrochener Pistillen, ich nahm zu der Aufsuchung des Chroms in demselben zerbrochene Mörserschalen von Zöblitz.

Acht Pfund zerstossenen, gesiebten und mit Wasser zerriebenen schwarzen Serpentins wurden mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäurehydrat (10 Pfd.), das mit eben so viel Wasser verdünnt worden war, nach und nach, in grossen Gefässen von Porcellan, durch Digestion im Sandbade aufgeschlossen und zur Trockenheit abgeraucht. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgeweicht und das Auslaugen desselben so lange fortgesetzt, bis der kieselerdige Rückstand entfärbt erschien.

Die abgeklärten Laugen, welche eine grüne Farbe zeigten, wurden mit einer Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali unter gelinder Erwärmung gefällt, so lange noch ein grünlicher Niederschlag sich zeigte, dieser gut ausgewaschen und getrocknet, wobei derselbe eine ochergelbe Farbe annahm.

Nach dem Zusammenreiben des gelben Pulvers mit anderthalb Theilen Salpeter wurde die Mischung ziemlich lange geschmolzen, bis die Reaction des Salpeters vollendet und die glühende Masse ziemlich compact geworden war.

Die jetzt dunkelbraune Masse wurde noch heiss aus dem Tiegel genommen, mit Wasser ausgekocht und ausgelaugt, wodurch eine grüne Auflösung entstand, welche nach einiger Zeit eine gelbe Farbe annahm und Eisenoxyd als braunes Pulver absetzte.

Die klare dunkelgelbe neutrale Flüssigkeit wurde mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so lange noch

ein rother Niederschlag sich erzeugte, dieser aber mit einer Auflösung von Chlornatrium zerlegt, die wässerige Chromsäure von dem Chlorsilber getrennt und durch Eindicken concentrirt.

Um die sirupdicke Chromsäure in Chromoxyd zurückzuführen, wurde sie mit gleichem Gewichte concentrirter Chlorwasserstoffsäure, die mit eben so viel rectificirtestem Weingeist vermischt worden war, nach und nach unter Umrühren übergossen.

Die Mischung, welche sich hierbei bedeutend erhitzte, nahm bald eine braune und darauf grüne Farbe an und verdickte sich bei nachheriger Erwärmung zu einer sirupartigen Flüssigkeit, welche mit Wasser verdünnt und mit einer Auflösung von einfachkohlensaurem Kali zerlegt wurde. Der flockige blaugrüne Niederschlag wurde ausgesüsst und gelinde getrocknet, er nahm eine graugrünliche Farbe an, stellte ein feinkörniges Pulver dar und betrug an Gewicht 310 Gran oder 1 Unze 30 Gran.

Man ersieht aus dem Vorstehenden, dass die Operation, das Chromoxyd aus dem Serpentin zu gewinnen, ganz dieselbe war, welche B. Richter im 11ten Stücke über die neueren Gegenstände der Chemie S. 37 — 48 anführt; sie wurde schon vor einer beträchtlichen Reihe von Jahren unternommen, als noch vom Vanadium keine Kunde zu uns gekommen war.

Das aus dem Serpentin durch die vorgenommene Operation erlangte Product war *Subcarbonas chromicus*, eine Mischung von basisch-kohlensaurem Chromoxyd mit Chromoxydhydrat, $\ddot{C}_2\,\dot{C}_3 + \ddot{C}_2\,\dot{H}_3$. Nach den im 5ten Bande der 3ten Ausgabe des Lehrbuchs der Chemie von Berzelius enthaltenen Tabellen ist der Procentgehalt dieser Verbindung 77,48 Chromoxyd, 16,01 Kohlensäure, 6,51 Wasser. Ein Pfund des untersuchten Serpentins würde daher 49,39 Gran grünes Chromoxyd enthalten haben, denn $\frac{77{,}48.510}{100} = 395{,}1480$ und $\frac{395{,}1480}{8} = 49{,}3935$.

Wie verhielt sich nun dieses Salz gegen Reagentien?

1) Es war in Wasser unlöslich.

2) Aetzammoniak nahm nur äusserst wenig davon auf.

3) In Chlorwasserstoffsäure wurde es bei dem Erwärmen unter Aufschäumen und Entwickelung von Kohlensäure vollkommen und mit intensiver grüner Farbe aufgenommen.

4) Die mit Wasser verdünnte salzsaure Auflösung gab mit Cyaneisenkalium einen grünen Niederschlag, die überstehende Flüssigkeit blieb aber noch nach 24 Stunden sehr grün gefärbt.

5) Mit Oxalsäure gab die grüne verdünnte Auflösung des salzsauren Chromoxyds nach 24 Stunden keine Spur einer Fällung.

6) Gallustinctur, der Auflösung des Salzes zugesetzt, bewirkte einen sehr geringen schmuzig grünen Niederschlag.

7) Wurde der Auflösung Gallustinctur zugesetzt und Ammoniak hineingetröpfelt, so entstand ein brauner Niederschlag.

8) Es wurde das graugrüne basische Salz mit Salpeter geschmolzen, wodurch eine rothe, nach dem Erkalten gelbe Salzmasse gewonnen wurde, die mit salpetersaurem Silberoxyd einen blutrothen Niederschlag gab.

9) Diese gelbe Salzmasse wurde in Wasser gelöst und mit ein wenig Salpetersäure neutralisirt. Nach Hinzufügung von Ammoniak wurde Gallustinctur hinzugetröpfelt, es entstand aber kein schwarzblauer Niederschlag, welchen Ficinus unter ähnlichen Umständen erhalten hatte, sondern die Mischung wurde nur braun gefärbt.

10) Wurde die gelbe Auflösung mit Ammoniak vermischt und Salmiak zugesetzt, so konnte kein Niederschlag von vanadinsaurem Ammoniak wahrgenommen werden, obgleich Ficinus einen solchen unter ähnlichen Umständen bemerkt hatte; Alles blieb klar und gelb.

11) Mit Borax vor dem Löthrohre auf Platindraht geschmolzen, gab das aus dem Serpentin gewonnene basische Salz, wenn es in der *äusseren* Flamme anhaltend geschmolzen wurde, ein klares *braungelbes* Glas, das nach dem Abkühlen eine schöne grüne Farbe annahm; in der inneren Flamme wurde das Glas smaragdgrün.

12) Mit Phosphorsalz auf Platindraht geschmolzen, gab ein Minimum des basischen Chromsalzes in der äusseren Flamme des Löthrohrs ein gelblich gefärbtes Glas, das bei völligem Abkühlen schön grün erschien; auch bei anhaltendem Glühen in der äusseren Flamme konnte dennoch das Glas nicht farblos geblasen werden, wie dieses nach H. Rose (1ter Band der analyt. Chemie, 3te Aufl. S. 272) bei dem Vanadin der Fall sein soll. Bei grösseren Mengen des Chromsalzes wurde in der inneren Flamme und auch

in der äusseren ein dunkelgrün gefärbtes Glas, das ganz klar war, erhalten.

13) Gerade so verhielt es sich auch mit dem Borax; wenn noch so wenig von dem Chromsalze demselbem zugesetzt wurde, so erschien das Glas doch immer gelb, niemals ungefärbt, nach dem Behandeln in der äusseren Flamme, und färbte sich nach dem Erkalten grün.

Aus den vorstehenden Erscheinungen muss ich schliessen:

1) dass das von mir aus dem schwarzen Serpentin von Zöblitz ausgeschiedene Metall frei von Vanadium gewesen sei;

2) dass der schwarze Serpentin, so wie er in Zöblitz zu Mörsern verarbeitet wird, eine nicht ganz unbedeutende Menge grünes Chromoxyd enthalte. Sein Gehalt beträgt wenigstens 3 Gran auf die Unze desselben.

Um von der Richtigkeit meiner Angaben Ueberzeugung gewinnen zu können, füge ich diesen Zeilen drei Quentchen des von mir aus dem Serpentin gewonnenen basisch-kohlensauren Chromoxyds bei, indem ich die Bitte um gefällige Prüfung desselben damit verbinde.

Da Vanadium und Chromium, in Hinsicht auf die Reactionen ihrer Verbindungen mit anderen Körpern, so grosse Aehnlichkeit zeigen, so wird es im vorliegenden Falle nicht überflüssig scheinen, die Prüfungen ihrer unterscheidenden Charaktere so viel als möglich zu vervielfältigen.

Nachschrift.

Wir haben das vom Herrn Dr. Süersen erhaltene Chromoxyd mit Salpeter geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser ausgelaugt, wobei ein nicht unbeträchtlicher weisser Rückstand blieb, der bei der Prüfung vor dem Löthrohre sich frei von Chrom oder Vanadin erwies. Die Lösung, durch Hineinstellen von Salmiakstücken völlig mit Salmiak gesättigt, gab keine Spur eines Niederschlages. Das erhaltene Chromoxyd muss also frei von Vanadin sein. Wir bemerken dabei, dass zwar der Eine von uns*) bei Prüfung eines Serpentins von Zöblitz Spuren von Vanadin durch die Löthrohrprobe zu erkennen glaubte, dass aber

*) Dies. Journ. Bd. XXX. S. 476.

bei der Prüfung anderer Serpentinproben, wobei grössere Mengen angewandt wurden, sich kein Vanadingehalt auffinden liess. Sehr wahrscheinlich gehört, wie auch Herr Dr. Süersen bemerkt, das im Serpentin bisweilen vorkommende Vanadin einer zufälligen Beimengung des Minerals an.

K. u. Md.

LXX.

Ueber Umwandlung von Bleivitriol in Bleiglanz durch organische Substanzen.

Von

Carl Kersten.

Wohl allgemein ist man der Ansicht, dass das auf Gängen im Schiefer- und Grauwackengebirge, besonders in den oberen Teufen, vorkommende schwefelsaure Bleioxyd, — der Bleivitriol — eine Umwandlungs-Pseudomorphose des Bleiglanzes sei. Blum führt ein Beispiel an*), dass man ganze Würfel von Bleiglanz auf einem Gange in der Grauwacke im Rammelsberg bei Goslar zu Bleivitriol umgewandelt gefunden habe.

Es scheint aber auch Vorkommnisse von Bleiglanz zu geben, bei denen es sehr wahrscheinlich ist, dass sich hier der Bleiglanz aus Bleivitriol regenerirt habe. Fournet theilt in einem Aufsatze über die Weiss- und Schwarzbleierze mit, dass ältere Mineralogen mit Bleiglanz bedecktes Holz und Menschenknochen, welche mit Bleiglanz incrustirt waren, in ihren Schriften anführten, und spricht hierbei die Vermuthung aus, dass man diese Bildungen vielleicht durch die Annahme einer Reduction des schwefelsauren Bleies durch organische Substanzen erklären könne. Um den Vorgang kennen zu lernen, welcher stattfindet, wenn schwefelsaures Blei längere Zeit mit organischen Substanzen und Wasser in Berührung ist, unternahm ich folgende Versuche. Es wurde schwefelsaures Blei durch Fällung einer verdünnten Auflösung von essigsaurem Blei mit Schwefelsäure dargestellt und vollständig mit siedendem Wasser ausgesüsst. Das Präparat wurde noch feucht in drei, mit A, B und C bezeichnete

*) S. d. Pseudomorphosen des Mineralreichs, S. 32.

Bechergläser geschüttet und sodann in das Glas A etwas Zuckerlösung, in B ein grünes Erdbeerblatt und in C einige Stückchen faulen Holzes gebracht. In jedes der drei Gläser goss man nun $1\frac{1}{2}$ Zoll hoch vom Boden destillirtes Wasser, bedeckte sie mit Glasplatten und liess sie 8 Monate lang in einem Zimmer stehen. Nach dieser Zeit wurde der Inhalt der Gläser folgendermaassen befunden:

In dem Glase A hatte die Hauptmasse des schwefelsauren Bleies eine blassgelbe Farbe angenommen, auf der Oberfläche erschien es bräunlich. Nachdem die mit Schimmel bedeckte trübe Flüssigkeit von dem schwefelsauren Blei mittelst einer Pipette abgehoben und letzteres mehrfach ausgewaschen worden war, digerirte man einen Theil desselben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Hierbei wurde das Gefäss mit einem, mit Bleizuckerauflösung befeuchteten Papier bedeckt. Es entwickelte sich Kohlensäure, aber auch zugleich etwas Schwefelwasserstoffgas, denn auf dem Papiere bildete sich ein brauner Metallspiegel. — Der grösste Theil des schwefelsauren Bleioxyds wurde nun, um es von der kleinen Menge Schwefelblei zu trennen, welche sich reducirt zu haben schien, mit einer concentrirten Auflösung von *essigsaurem Ammoniak* digerirt. Hierbei löste sich das schwefelsaure Blei leicht auf, unter Zurücklassung eines schweren bräunlichen Rückstandes. Dieser wurde nochmals mit essigsaurem Ammoniak digerirt, wodurch sich noch etwas schwefelsaures Blei auflöste. Hierauf wurde der grösste Theil des geringen braunen Rückstandes mit starker Chlorwasserstoffsäure erwärmt, wobei man das Gefäss ebenfalls mit Papier, welches mit Bleizuckerlösung getränkt war, bedeckt hielt. Dieses wurde hierbei nicht nur bald gebräunt, sondern die Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas konnte auch durch den Geruch wahrgenommen werden. — Sodann wurde der Rest des geringen braunen Rückstandes in einer an beiden Enden offenen Glasröhre über der Spirituslampe erhitzt. Es entwickelte sich hierbei schweflige Säure.

In dem Glase B fand sich die Oberfläche des grossentheils verdunsteten Wassers mit einem weissen Moder überzogen, und in dem Wasser schwammen weisse schleimige Flocken. Das schwefelsaure Blei war an der Oberfläche und an den Stellen, wo es mit dem Blatte in Berührung gewesen war, bräunlich gefärbt.

Das Blatt war grossentheils zerstört, der Rest bildete eine gelbliche schleimige Masse. Nachdem das schwefelsaure Blei von den organischen Substanzen durch Schlämmen und Auswaschen getrennt worden war, wurde ein Theil desselben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure digerirt. Hierbei wurde das über das Digerirglas gelegte, mit Bleizuckerlösung getränkte Papier ebenfalls gebräunt. Bei der Behandlung des übrigen schwefelsauren Bleioxyds mit essigsaurem Ammoniak blieb ein schwerer bräunlicher Körper zurück, welcher beim Erhitzen in einer an beiden Enden offenen Glasröhre schweflige Säure, und bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoffgas entwickelte.

In dem Glase C, worin das Holz mit einem Gewebe von Moder überzogen war, erschien das schwefelsaure Blei nur auf der Oberfläche gelb gefärbt, der übrige Theil hatte die frühere weisse Farbe beibehalten. Nachdem das schwefelsaure Blei von dem Holze getrennt war, wurde ein Theil mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, wobei sich deutlich eine kleine Menge Schwefelwasserstoffgas entband. Der bräunliche Rückstand, von der Auflösung des schwefelsauren Bleioxyds in essigsaurem Ammoniak, entwickelte beim Glühen an der Luft geringe Mengen schwefliger Säure und mit Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoffgas.

Die Ergebnisse dieser 3 Versuche zeigen, dass bei allen eine geringe Menge Schwefelblei aus dem schwefelsauren Bleioxyde durch die mit letzterem in Berührung gebrachten organischen Substanzen reducirt worden war, und zwar am mehrsten durch das frische Pflanzenblatt, am wenigsten durch das faule Holz. Diese Beobachtungen verstatten daher wohl, auf einen analogen Vorgang bei der Entstehung der oben angeführten und ähnlicher Vorkommnisse von Bleiglanz zu schliessen.

Indessen ist es aber auch nicht unwahrscheinlich, dass in der Natur Fälle vorkommen, wo regenerirter Bleiglanz nicht durch Einwirkung organischer Substanzen auf schwefelsaures Blei, sondern durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf phosphorsaure, kohlensaure und schwefelsaure Bleisalze entstanden ist, da dieses Gas sogar die erstgenannten Salze nach den Versuchen von Haidinger schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht zu Schwefelblei reducirt und die letzteren hierdurch bekanntlich sehr leicht in Schwefelblei umgewandelt werden.

LXXI.

Ueber einige neue Mineralien.

Von

Thomas Thomson.

(*Philos. Mag. and Journ. of Science, March* 1843. *p.* 188.)

Eins der häufigsten und wichtigsten Mineralien ist der Feldspath, welcher den Hauptbestandtheil im Granit und Gneis ausmacht und, mit Hornblende verbunden, die in Schottland vorherrschenden Gebirgsarten, als den Grünstein und den Basalt, bildet. Feldspath ist ein Doppelsalz, bestehend aus 3 Atomen kieselsaurer Thonerde mit 1 Atom kieselsaurem Kali. Bisweilen ist das Kali durch Natron ersetzt. In diesem Falle wird das Mineral mit dem Namen *Albit* bezeichnet und unterscheidet sich durch die Form seiner Krystalle; drei der Mineralien, die ich eben beschreiben will, kommen mit dem Feldspath vor, unterscheiden sich aber durch ihre Zusammensetzung.

1) *Erythrit.* Die erste Art will ich mit dem Namen Erythrit belegen. Sie kommt ziemlich häufig in den Kilpatricksbergen und im Mandelstein an der Südseite von Clyde bei Bishoptown vor. Ich weiss nicht, wer sie zuerst bemerkt hat; vor einigen Jahren brachte sie Clackers, ein Mineralienhändler in Old-Kilpatrick, als ein neues Mineral zu mir. Ich nenne es Erythrit wegen der fleischrothen Farbe, welche alle die Arten besitzen, die ich gesehen habe.

Sein specifisches Gewicht ist ungefähr 2,541 und stimmt demnach mit dem des gemeinen Feldspaths überein. Die Härte ist ungefähr die des Feldspathes; die Textur ist dicht, oder wenigstens nicht merklich blättrig, und ich habe niemals ein krystallisirtes Stück gesehen. Er ist zusammengesetzt aus:

Kieselerde	67,90
Thonerde	18,00
Eisenoxyd	2,70
Kalk	1,00
Magnesia	3,25
Kali	7,50
Wasser	1,00
	101,35.

$$7\,(Al\,S_3) + Mg\,S_3 + K\,S_3,$$

Pyroxen $Ca\,S_2 + (\frac{2}{3}\,Mg + \frac{1}{3}\,F)\,S_2$,

Amphibol $Ca\,S_3 + 3\,Mg\,S_2$,

so dass er vom Feldspath durch eine Hälfte Kali differirt, die durch Magnesia ersetzt ist.

2) *Perthit.* Das nächste Mineral, welches ich zu erwähnen habe, bezeichne ich mit dem Namen *Perthit.* Es wurde mir von Wilson, einem Wundarzt in Perth in Ober-Canada, zugeschickt; hiervon auch der Name, mit dem ich ihn belegt habe. Er kommt sehr häufig mit Feldspath verbunden vor und wurde mir als eine Varietät dieses Minerals zugeschickt.

Die Farbe der mir gesendeten Art ist weiss; sie besteht aus einer Masse von so vereinigten Krystallen, dass sie eine Art von würfligem Mosaik bildet. Die Krystalle sind deutliche vierseitige, anscheinend rectanguläre Prismen, die man aber nicht messen kann, da sie nicht isolirt werden können.

Der Glanz ist glasartig; die Härte geringer als die des Feldspathes, aber das specifische Gewicht, welches 2,586 ist, ist gleich mit dem einiger Varietäten dieses Minerals. Die Bestandtheile wurden gefunden zu:

Kieselerde	76,00
Thonerde	11,75
Magnesia	11,00
Eisenoxydul	0,225
Wasser	0,65
	99,625.

Aus dieser Analyse sieht man deutlich, dass er wesentlich vom Feldspath verschieden ist; die Quantität der Kieselerde ist viel grösser und die des Kali's völlig durch Magnesia ersetzt. Seine Zusammensetzung kann durch die Formel

$$6\,(Al\,S_4) + 5\,(Mg\,S_4)$$

dargestellt werden. Er ist ein vierfach-kieselsaures Salz, während der Feldspath ein dreifach-kieselsaures Salz ist. Könnte er in hinreichender Menge erlangt werden, so würde er ein ausgezeichnetes Material für die Porcellanmanufactur sein.

3) *Peristerit**). Das zunächst zu beschreibende Mineral erhielt ich ebenfalls aus Perth in Ober-Canada von Wilson, und

*) Von περιστερά, Taube, wegen der taubenhalsigen Farben.

auch von Dr. Holmes in Montreal, unter dem Namen *regenbogenfarbiger Feldspath;* aber weder seine Eigenschaften noch seine Zusammensetzung entsprechen dieser Benennung.

Es waren amorphe dichte Massen und er schien von einem mit Schiesspulver gesprengten Felsen herzurühren.

Er ist hellbraunroth und zeigt ein vorzüglich blaues Farbenspiel auf der Oberfläche. Er ist an den Ecken durchscheinend; er hat Glasglanz und eine unvollkommen blättrige Textur; seine Härte ist nur 3,75, also bedeutend geringer als die des Feldspathes. Sein specifisches Gewicht ist 2,568.

Vor dem Löthrohre wird er weiss, schmilzt aber nicht. Mit Soda schmilzt er zu einer grünen Perle, und durch Zusatz von Salpeter wird diese roth; mit Borax schmilzt er zu einem farblosen Glase.

Er besteht aus:

Kieselsäure	72,35
Thonerde	7,60
Kali	15,06
Kalk	1,35
Magnesia	1,00
Mangan- und Eisenoxyd	1,25
Wasser	0,50
	99,11.

Die Menge der Kieselsäure ist grösser als in dem Feldspath, und die der Thonerde geringer, während die des Kali's beinahe dieselbe ist. Wenn wir den Kalk, die Magnesia und die Oxyde des Eisens und des Mangans als zufällig mit Kieselsäure, in demselben Verhältniss wie Thonerde und Kali, vereinigte Körper betrachten, so kann die Zusammensetzung des Minerals dargestellt werden durch:

$$4\,(Al\,S_5) + 3\,(K\,S_5).$$

Sind jedoch Kalk und Magnesia wesentliche Bestandtheile, so wird die Formel sein:

$$Al\,S_5 + (\tfrac{6}{8}\,K + \tfrac{1}{8}\,Ca + \tfrac{1}{8}\,Mg)\,S_5.$$

4) *Silicit.* Das vierte Mineral habe ich mit dem Namen Silicit belegt, wegen der grossen Aehnlichkeit, die es mit dem Quarz im äussern Ansehen hat; doch ist es von diesem Mineral durch seine Zusammensetzung gänzlich verschieden. Es kommt in einem

Basaltfelsen in der Gegend von Antrim vor und wurde mir von Doran, einem irländischen Mineralienhändler, zugeschickt.

Die Farbe ist weiss mit einem Stich in's Gelbe, die Textur blättrig und der Bruch kleinmuschlig. Es hat Glasglanz, eine Härte, beinahe der des Quarzes gleich, und ein specifisches Gewicht von 2,666 oder beinahe dasselbe wie Bergkrystall.

Mit Soda schmilzt es zu einer undurchsichtigen Perle und mit Borax zu einer durchscheinenden farblosen Perle. Seine Bestandtheile sind:

Kieselsäure	54,8
Thonerde	28,4
Eisenoxydul	4,0
Kalk	12,4
Wasser	0,64
	100,24.

Nehmen wir an, dass das Eisenoxydul mit Thonerde verbunden und nur zufällig vorhanden war, so wird die Zusammensetzung des Silicits sein:

$$7\,(Al\,S_2) + 2\,(Ca\,S).$$

Er ist ein wasserfreies Thonerdebisilicat. Von der Walkerde unterscheidet er sich dadurch, dass er $2\,(Ca\,S)$ anstatt $2\,Aq$ enthält.

5) *Gymnit.* Dem fünften Mineral habe ich den Namen Gymnit gegeben, weil es sich auf den nackten Bergen westlich von Baltimore findet. Ich erhielt das Stück in meine Sammlung von Alger aus Boston.

Das Mineral war in amorphen Stücken von fahler und schmuzig orangegelber Farbe. Es ist an den Kanten durchscheinend und besitzt Harzglanz. Es ist sehr fest und schwer zu brechen; dadurch wird es schwer, die Härte zu bestimmen; aber es ist weicher als Feldspath. Das specifische Gewicht ist 2,2165. In der Flamme einer Spirituslampe wird es stark braun; mit Soda schmilzt es zu einer weissen undurchsichtigen Perle, mit Borax zu einer farblosen Perle; mit salpetersaurem Kobaltoxyd nimmt es eine rosenrothe Farbe an.

Nach der Analyse besteht es aus:

Kieselerde	40,16
Magnesia	36,00
Wasser	21,60
Thonerde mit Spuren von Eisen	1,16
Kalkerde	0,80
	99,72.

Es ist daher zusammengesetzt aus Kieselsäure, Magnesia und Wasser, und seine Constitution kann durch die Formel $2\,(Mg\,S) + Mg\,S_2 + 4\,Aq$ ausgedrückt werden.

6) *Baltimorit.* Das nächste Mineral verdanke ich ebenfalls Herrn Alger. Das Stück war bezeichnet mit Asbest mit Chrom, und dem Fundorte Baltimore; deshalb habe ich dieser Species den Namen Baltimorit gegeben.

Die Farbe ist graugrün. Das Mineral besteht aus Längenfasern, welche an einander liegen, und hat grosse Aehnlichkeit mit Asbest; es ist seidenglänzend, undurchsichtig, in dünnen Lagen an den Kanten durchscheinend; sehr wenig weicher als Kalkspath. Es schmilzt nicht vor dem Löthrohre, nimmt aber eine braune Farbe an. Mit Soda schmilzt es zu einer undurchsichtigen und mit Borax zu einer durchsichtigen Perle. Es besteht aus:

Kieselerde	40,95
Magnesia	34,70
Eisenoxydul	10,05
Thonerde	1,50
Wasser	12,60
	99,80.

Seine Constitution drückt folgende Formel aus:

$$14\,(Mg\,S) + 3\,(\tfrac{3}{4}\,F + \tfrac{1}{4}\,Al)\,S_2 + 11\,Aq.$$

Asbest enthält mehr Kieselerde und Kalkerde, welche dem Baltimorit fehlt. In der That ist Asbest blos eine Varietät von Pyroxen.

7) Das nächste Mineral nenne ich wegen seiner Zusammensetzung *Thonerdesubsesquisulfat.* Sein Fundort ist Süd-Peru.

Es ist ein weiches undurchsichtiges Mineral, aus seidenglänzenden, neben einander liegenden Fasern bestehend. Die Farbe ist weiss, doch sind die Stücke theilweise von röthlich-gelben

Stellen durchdrungen, die augenscheinlich von einer kleinen Menge fremden Stoffes herrühren, womit die Stücke verunreinigt sind. Der Geschmack ist säuerlich süss, ähnlich dem des Alauns. Das specifische Gewicht ist 1,584. Es ist löslich in Wasser und besteht aus:

Schwefelsäure	32,95
Thonerde	22,55
Schwefelsaurem Natron	6,50
Wasser	39,20
	101,20.

Augenscheinlich	1 Atom Schwefelsäure	5
	1½ Atom Thonerde	8,375
	1 Atom schwefelsaures Natron	9,0
	5 Atome Wasser	5,625
		23.

Das schwefelsaure Natron ist hier in einem grössern Verhältnisse enthalten als das schwefelsaure Kali oder Ammoniak im gewöhnlichen Alaun. Es ist merkwürdig, dass in Südamerika das Natron im Allgemeinen die Stelle des Kali's vertritt, welches in andern Welttheilen vorkommt. Anstatt des Salpeters, der in Indien und selbst in Europa so häufig ist, haben wir in Peru salpetersaures Natron, und anstatt Kalialaun finden wir in Buenos Ayres und andern Theilen von Südamerika Natronalaun in mandelförmigen Höhlungen in einer Art von Schale abgesetzt.

8) Die Herren Alger und Jackson gaben einer Varietät des Chabasits, welche sie in Neuschottland fanden und von der mir Herr Alger ein Stück sendete, den Namen *Acadiolit*. Die Farbe des Minerals ist gelb und es besitzt die krystallinische Gestalt und die Charaktere des Chabasits so vollkommen, dass man es als eine blosse Varietät dieses Minerals betrachten würde; allein die Bestandtheile stimmen nicht ganz mit diesem überein. Das specifische Gewicht des Acadiolits ist 2,0202, und er enthält:

Kieselerde	52,4
Thonerde	12,4
Kalkerde	11,6
Eisenoxyd	2,4
Wasser	21,6
	100,4.

Die Menge der Thonerde ist im Chabasit grösser als im Acadiolit. Wenn diese Verschiedenheit constant ist, so muss der Acadiolit als eine neue Species angesehen werden. Die Constitution des Acadiolits und des Chabasits kann durch folgende Formeln dargestellt werden:

$$\text{Acadiolit} = 2\,(Al\,S_3) + Ca\,S_2 + 6\,Aq.$$
$$\text{Chabasit} = 3\,(Al\,S_2) + Ca\,S_3 + 6\,Aq.$$

9) *Prasilit.* Das nächste Mineral, welches ich erwähne, habe ich Prasilit genannt, wegen der grünen Farbe, wodurch das einzige Stück, das ich gesehen habe, charakterisirt war. Es fand sich in den Kilpatricks-Hügeln und wurde mir vor einigen Jahren von einem meiner Zuhörer gebracht. Er hatte das Stück aufgehoben und brachte es mir, um seinen Namen zu erfahren. Seinem äussern Ansehen, seiner Härte und Textur nach hielt ich es für schwefelsauren Kalk, gefärbt durch eine Beimengung von Epidot; aber nach der chemischen Prüfung entdeckte ich bald, dass die nach seinen äusseren Charakteren gebildete Meinung irrthümlich war.

Die Farbe ist dunkelgrün und die Härte nicht grösser als 1, denn es ritzt nicht den Selenit. Es ist undurchsichtig und hat ein specifisches Gewicht von 2,311, welches dem des Selenits sehr nahe kommt. Zwischen den Fingern lässt es sich zu Pulver zerreiben, da es aus sehr lose an einander hängenden Fasern besteht. Bis zur Rothglühhitze erhitzt, verliert es 18 Proc. Wasser, nimmt eine lichtgelbe Farbe an und wird viel härter. Nach der Analyse hat es folgende Bestandtheile:

Wasser	18,00
Kieselerde	38,55
Magnesia	15,55
Kalk	2,55
Eisenoxyd	14,90
Manganoxyd	1,50
Thonerde	5,65
	96,70.

Der 3 Proc. betragende Verlust war wahrscheinlich ein Alkali. Der Prasilit ist augenscheinlich ein dreifaches Sesquisilicat. Seine Constitution kann durch die Formel ausgedrückt sein:

$$8\,(Mg\,S_{1\frac{1}{2}}) + 4\,(F\,S_{1\frac{1}{2}}) + 3\,(Al\,S_{1\frac{1}{2}}) + 18\,Aq.$$

10) Das folgende Mineral ist eins, welches in den Eisenerzlagern zu Franklin in New-Jersey vorkommt und unter dem Namen *Jeffersonit* von den Herren Keating und Vanuxem im Jahr 1822 zuerst angezeigt wurde. Keating machte eine Analyse davon, deren Resultat mich verleitete, es unter die Magnesia-Mineralien zu stellen und als sehr verwandt mit Pyroxen und Amphibol zu betrachten.

Aber nachdem ich durch die Güte des Dr. Torrey in New-York ein Stück dieses Minerals erhalten hatte, unterwarf ich es einer neuen Analyse. Das Resultat war so verschieden von dem des Herrn Keating, dass es offenbar wurde, dass die Stellung, welche ich ihm angewiesen hatte, eine falsche, und dass es in der Wirklichkeit ein vierfaches Salz sei, bestehend aus Kieselerde, vereinigt mit vier Basen, Kalk, Thonerde, Eisen und Magnesia.

Die Farbe des Jeffersonits ist dunkelolivengrün, in's Braune übergehend. Er ist blättrig und lässt sich nach Keating in verschiedenen Richtungen spalten. Das Stück, welches ich besitze, ist ein unvollkommen vierseitiges Prisma; aber die Flächen sind nicht glatt genug, um eine Messung damit anzustellen.

Der Glanz ist harzähnlich und beinahe halbmetallisch; der Strich ist grau und das Pulver lichtgrün. Er ist eher härter als Flussspath, obgleich weicher als Apatit. Das specifische Gewicht ist 3,51. Vor dem Löthrohre schmilzt er leicht zu einer dunkel gefärbten Kugel; er besteht aus:

Kieselerde	44,50
Kalk	22,15
Thonerde	14,55
Eisenoxydul	12,30
Magnesia	4,00
Wasser	1,85
	99,35.

Die Constitution kann durch die Formel dargestellt werden:

$$4\,(Ca\,S) + 4\,(Al\,S) + 2\,(F\,S_2) + Mg\,S_2,$$

so dass er in seiner Zusammensetzung wesentlich vom Pyroxen und Amphibol verschieden ist.

LXXII.

Ueber die Vereinigung des Mellilits und des Humboldtilits zu einer und derselben Gattung.

Von

Damour u. **Descloiseaux.**

(*Compt. rend. XVII.* 27. *Nov.* 1843. *p.* 1245.)

Diese Vereinigung gründet sich auf den doppelten Charakter der Zusammensetzung und der Krystallform.

Die Analysen, welche auf die Idee dieser Vereinigung geführt haben, sind von Damour angestellt worden und haben folgende Resultate gegeben:

Mellilit von Capo di Bove.

		Sauerstoff.		Verhältniss.
Kieselerde	39,27		20,40	3
Kalk	32,47	9,12		
Magnesia	6,44	2,49	12,34	2
Kali	1,46	0,24		
Natron	1,95	0,49		
Eisenoxyd	10,17	3,11	6,10	1
Thonerde	6,42	2,99		
	98,18.			

Humboldtilit von der Somma.

		Sauerstoff.		Verhältniss.
Kieselerde	40,69		21,14	3
Kalk	31,81	8,93		
Magnesia	5,75	2,22	12,34	2
Kali	0,36	0,06		
Natron	4,43	1,13		
Thonerde	10,88	5,08	6,43	1
Eisenoxyd	4,43	1,35		
	98,35.			

Die Gleichheit des Atomenverhältnisses, welche sich aus diesen Analysen ergiebt, wird unterstützt durch die krystallographische Untersuchung des Mellilits und des Humboldtilits, die von Descloiseaux unternommen wurde. Er hat erkannt, dass

diese beiden Substanzen in einem rechten Prisma mit quadratförmiger Basis krystallisiren, dessen Höhe zur Seite der Basis in dem Verhältniss steht wie 14 : 9.

Drei Substanzen führen den Namen des Herrn von Humboldt.

Die eine gehört, nach einer Untersuchung von Lewy, zum Datholit, von dem sie eine einfache Abart ist.

Die zweite ist eine Verbindung von Oxalsäure und Eisen, und die Einfachheit ihrer Zusammensetzung lässt es wünschen, dieselbe mit ihrem chemischen Namen zu bezeichnen.

Die dritte Substanz erlangt durch ihre Vereinigung mit dem Mellilit eine bedeutende mineralogische Wichtigkeit, und in Zukunft wird der berühmte Name in der oryktognostischen Classification einen Platz haben, welcher dieses Gelehrten, dem die Geologie so schöne Entdeckungen verdankt, würdig ist.

LXXIII.

Ueber das Härten des Gipses.

Von

Dr. L. Elsner, Lehrer am Königl. Gewerbe-Institute.

(Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 1843. 5. Lief.)

Nachdem ich die Ehre gehabt hatte, am 4. Februar 1841 einem verehrlichen Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses einen Aufsatz über meine Versuche, das Härten des Gipses betreffend, nebst dazu gehörigen Probestücken zu überreichen, welche deutlich bewiesen, dass man im Stande sei, auch unserem Gips eine bedeutende Härte zu ertheilen, erhielt ich durch den wirklichen geheimen Ober-Regierungsrath Herrn Beuth den Auftrag, meine Versuche über den in Rede stehenden Gegenstand fortzusetzen. Ich habe dieses gethan und erlaube mir in Folgendem die Resultate derselben mitzutheilen.

Dem Gips eine bei weitem grössere Härte zu ertheilen, als er gewöhnlich in den daraus gefertigten Abgüssen zu haben pflegt, giebt es zwei ganz gesonderte und von einander unabhängige Methoden. Nach der einen wird der auf die bekannte

Weise gefertigte Gipsabguss, nachdem derselbe völlig ausgetrocknet ist, in eine gesättigte Alaunauflösung eingelegt, nach einiger Zeit aus derselben herausgenommen und zuerst an der Luft, alsdann in einem warmen Luftstrome getrocknet. Das andere Verfahren besteht darin, dass roher gebrannter Gips in Alaunlösung gelegt, alsdann an der Luft getrocknet und nochmals gebrannt wird.

So einfach nun auch diese Operationen sind, so treten dennoch bei der praktischen Ausführung derselben mehrere Nebenumstände ein, deren Bedeutsamkeit von der Art ist, dass sie alle Aufmerksamkeit verdient.

Um eine grosse Büste zu härten, wurde dieselbe in eine Alaunlösung gelegt, welche aus einem Theil Alaun und 12 bis 13 Theilen Wasser von 15° C. bestand. Der zu diesem so wie zu den übrigen Versuchen angewandte Alaun war eisenfrei. In dieser Lösung blieb die Büste einen Monat lang liegen. Nach dieser Zeit wurde sie herausgenommen, mit Wasser abgespült und anfangs an der Luft, später in einem warmen Luftstrome ausgetrocknet.

Die Alaunlösung befand sich in einem grossen Gefäss von Pappelholz mit hölzernen Reifen; das Gefäss war zu diesem Zwecke besonders gefertigt worden. Ich hatte Pappel- (oder Linden-) Holz deshalb gewählt, um nicht fürchten zu müssen, dass die Alaunlösung durch den Farbstoff einer anderen Holzart gefärbt werde *).

Die aus der Alaunlösung genommene Büste hatte eine rein weisse Farbe, welche aber beim Trocknen an der Luft in eine mehr graulich-weisse überging; selbst durch schärferes Austrocknen wurde dieser Uebelstand nicht völlig beseitigt. Einzelne Stellen zeigten sich reiner weiss als andere, wodurch der Abguss ein ungleichförmiges Ansehen erhielt. Uebrigens hatte die Büste eine weit grössere Härte erhalten; sie färbte durchaus nicht mehr ab, während sie vor dem Einlegen in die Alaunlösung sehr stark abfärbte und so weich war, dass sie leicht mit dem Nagel des Fingers geritzt werden konnte. Die nach der Opera-

*) Die Alaunlösung drang nach einigen Tagen durch die Fugen des Gefässes, obgleich acht Tage lang Wasser in demselben gestanden hatte, ohne dass die geringste Menge durchgedrungen war. Die einmal zum Härten gebrauchte Alaunlösung kann noch zu vielen andern ähnlichen Versuchen angewandt werden.

tion erhaltene Festigkeit war so gross, dass sie ziemlich starke Schläge mit einem eisernen Hammer aushielt, ohne dadurch verletzt zu werden. Staub lässt sich daher leicht durch eine Bürste abfegen, eben so werden auch fester auf der Oberfläche haftende Verunreinigungen durch Abwischen solcher Stellen mit reiner Leinwand, welche in eine Mischung von Spiritus und Wasser getaucht worden, leicht entfernt. Die nassen Stellen kann man ohne Gefahr abtrocknen. Um das Verhalten eines auf die angegebene Art gehärteten Gipsabgusses gegen Wasser zu prüfen, stellte ich einen solchen, welcher so hart war, dass er nur durch starke Hammerschläge zertrümmert werden konnte, in Wasser; hierdurch wurde er nach einigen Stunden so weich, dass er durch den schwächsten Druck des Fingers tiefe Eindrücke erhielt. Hieraus geht hervor, dass auf diese Art gehärtete Gipsabgüsse nur in trockenen Räumen aufgestellt werden dürfen.

Es ist eine ganz bekannte Thatsache, dass Gipsabgüsse gewöhnlicher Art auf diese Weise gegen den Einfluss der Feuchtigkeit geschützt werden, dass man dieselben mit einem Ueberzug von Dammarharz überdeckt, nachdem man sie vorher mit einer weissen Deckfarbe grundirt hat. Durch diese Operation wird einmal der Abguss weisser an Farbe, und kann auch zweitens mit feuchten Läppchen gereinigt werden. Da er aber hierdurch nicht härter wird, so wäre in Vorschlag zu bringen, den Abguss zuerst durch Einlegen in Alaunlösung zu härten und alsdann der so eben angegebenen Operation zu unterwerfen.

Nachdem ich schon zu den so eben erwähnten Resultaten gekommen war, las ich den Bericht des Herrn Chevallier über Bereitung von alaunirtem Gips nach Angabe der Herren Greenwood und Savoye (in dem *Bulletin de la société d'encouragement*, *Septbr.* 1841), woselbst sich auch eine Methode, von Herrn Penware beschrieben, befindet, welche mit der von mir in Ausführung gebrachten viele Aehnlichkeit hat. Sie dürfte aber nicht anwendbar sein, wenn es sich darum handelt, die feinen Ausarbeitungen der Gipsabgüsse unbeschädigt zu erhalten, denn nach dieser Vorschrift sollen die fertigen Gipsgegenstände in heisse Alaunlösung gelegt, getrocknet und hierauf mit Sandpapier abgerieben werden! Ueber das Verhalten solcher Gipsabgüsse gegen Wasser wird gesagt: *ils bravent les attaques de l'humidité.* Wie unbestimmt diese Angabe ist, leuchtet ein;

auch habe ich oben schon gezeigt, wie sich auf die angegebene Art gehärtete Gipsabgüsse gegen Wasser verhalten.

Ich gehe nun zu der anderen Methode, Gips zu härten, über, welche für die praktische Anwendung von grösserer Bedeutung ist, indem der nach dieser Methode gehärtete Gips Vorzüge besitzt, die dem nach der ersten Methode präparirten abgehen.

Obgleich nun dieses Verfahren der Herren Greenwood, Keen und Savoye jetzt als fast allgemein bekannt angenommen werden darf, und obgleich ich schon im vorigen Jahre einem verehrlichen Vereine Probestücke von nach dieser Methode gehärteten Gipsen vorgelegt habe, so will ich mir dennoch erlauben, nachstehend auf die Bedingungen aufmerksam zu machen, auf welche Rücksicht genommen werden muss, soll ein Gips von stets gleich guten Eigenschaften erhalten werden.

Da im Handel gebrannter Gips sowohl in Stücken, als auch im gepulverten Zustande vorkommt, so habe ich die Härtungsversuche mit beiderlei Arten angestellt, weil es möglich gewesen wäre, dass der eine bei den Versuchen andere Resultate gegeben hätte als der andere. Die ganzen Stücke lässt man so lange mit Alaunlösung bedeckt liegen, bis sie von letzterer völlig durchdrungen sind, wobei sie steinhart werden. Hierauf nimmt man sie heraus, lässt sie an der Luft trocknen und alsdann nochmals brennen, worauf ich sogleich zurückkommen werde. Die Operation des Einlegens ganzer gebrannter Gipsstücke in die bei der gewöhnlichen Temperatur gesättigte Alaunlösung ist so einfach und von keinen irgendwie ungünstigen Nebenumständen begleitet, dass sie wohl ganz allgemein empfohlen zu werden verdient. Nimmt man zu den Versuchen aber gepulverten gebrannten Gips, wie er meistentheils im Handel vorzukommen pflegt, so rührt man denselben nicht mit Wasser an, sondern mit gesättigter Alaunlösung, giesst ihn alsdann aus, lässt den fest gewordenen Gips an der Luft austrocknen und alsdann nochmals brennen. Bei dem Anrühren ist aber folgender Umstand ganz besonders hervorzuheben, ohne dessen Berücksichtigung, auch bei dem ganz zweckmässigen Brennen des alaunirten Gipses, nie ein Gips von den gehofften guten Eigenschaften erhalten werden wird. Man muss nämlich, wie jedem Former sehr wohl bekannt ist, in die Alaunlösung den gepulverten gebrannten Gips vorsich-

tig unter stetem Umrühren nach und nach eintragen, bis die gleichförmige, breiartige, aber nicht körnige Gipsmasse diejenige Consistenz erlangt hat, welche sie für den Ausguss haben muss. Hat man zu viel Gips auf einmal hinzugeschüttet, so wird die ganze Masse leicht auf einmal fest, ist nun körnig und ohne Bindung, auch giebt dieselbe beim besten Hitzegrade nie einen hart werdenden Gips.

Nachdem der alaunirte Gips (sei er in ganzen Stücken angewandt worden, oder gepulvert) völlig lufttrocken geworden ist, so wird er nochmals gebrannt. Die Temperatur des Brennens ist von wesentlichem Einflusse auf ein zu erhaltendes günstiges Resultat. Das Brennen kann im Kleinen in einem Tiegel, oder, was besser und sicherer ist, in einem Gipsofen vorgenommen werden, da in letzterem allein es möglich wird, eine gleichförmige Temperatur längere Zeit hindurch zu erhalten, was eine ganz besonders zu berücksichtigende Bedingung ist, soll der zum zweiten Male gebrannte Gips die Eigenschaft haben, harte Abgüsse zu liefern. Ich brannte die alaunirten Gipsstücke, indem ich dieselben in den schon glühenden Schmelztiegel eintrug und auf diese Art völlig durchglühen liess, dann den Tiegel aus dem Feuer nahm und mit seinem Inhalte an der Luft erkalten liess. Eine andere Probe machte ich auf die Weise, dass ich die alaunirten Gipsstücke gegen zwei Stunden lang in einem Windofen bei Rothglühhitze durchglühte; der Tiegel blieb so lange nach dem Niederbrennen der Kohlen im Ofen stehen, bis der letztere sich gänzlich abgekühlt hatte; alsdann wurden die durchgeglühten Stücke herausgenommen, um sie auf ihr weiteres Verhalten zu prüfen. Ich bemerke, dass ich sehr viele Brennversuche angestellt habe, um aus einer grösseren Anzahl derselben ein sicheres Resultat ziehen zu können.

Die auf die beiden Arten gebrannten Gipsstücke hatten ein mattes, milchweisses, schwach isabellfarbiges, rissiges Ansehen, liessen sich leicht zerbrechen und pulvern. Sind die alaunirten Gipse zu lange gebrannt und hat man eine zu starke Hitze gegeben, so sind sie an den Kanten steinhart, lassen sich schwer zerbrechen und sehr schwierig pulvern. Das aus ihnen dargestellte Pulver bindet das Wasser nicht, wenn man versucht, es mit Wasser anzurühren; das Pulver sondert sich als schwerer Bodensatz ab, und das Wasser bleibt über dem Pulver ohne alle Bindung mit

demselben stehen. Es ist daher unmöglich, auf diese Art einen Gipsabguss herzustellen.

Die richtig gebrannten Gipsstücke, welche das oben beschriebene äussere Ansehen hatten, wurden fein gepulvert und das Pulver gesiebt, ein Theil desselben wurde mit Wasser, ein anderer mit Alaunlösung angerührt, um auf diese Art Abgüsse zu bilden. Die hierbei erhaltenen Resultate waren ganz verschieden; es ist daher nöthig, dass ich dieselben hier gesondert anführe. Wird der alaunirte und nochmals gebrannte Gips, nachdem er fein gepulvert worden ist, mit Wasser angerührt, so bindet er zwar das Wasser und bildet einen Abguss, welcher aber nie das marmorähnliche Ansehen hat und nie so hart erscheint, als dieses mit den französischen harten Gipsabgüssen der Fall ist.

Wird aber der alaunirte und nochmals gebrannte Gips, statt mit Wasser, mit einer Alaunlösung angerührt, welche in dem oben angegebenen Verhältniss bereitet worden ist, so bleibt zwar der hierdurch erhaltene Abguss länger nass als die auf gewöhnliche Weise gefertigten Abgüsse, aber die Formen des Modells werden sehr scharf ausgefüllt, und die trocken gewordenen Abgüsse sind steinhart, marmorähnlich und haben ein eigenthümlich mattes, sehr schwach isabellfarbiges Ansehen.

Da in allen Zeitschriften angegeben ist, man soll den alaunirten und wieder gebrannten Gips, nachdem derselbe fein pulverisirt worden ist, nur mit Wasser anrühren, um so einen harten, marmorähnlichen Abguss zu erhalten, ich aber nur durch Anrühren des Gipses mit *Alaunlösung* einen Gipsabguss von so guten Eigenschaften, wie so eben bemerkt, erhalten habe, so mache ich auf diese Thatsache als besonders einflussreich aufmerksam.

Da, wie ich oben gezeigt habe, der alaunirte Gips durch eine längere Zeit hindurch anhaltende *richtige* Erhitzung nicht verdorben wird, so ersuchte ich Herrn Fabricanten March (der, wie ich als bekannt voraussetzen darf, sich ebenfalls schon seit längerer Zeit mit ähnlichen Härtungsversuchen beschäftigt und auch sehr günstige Resultate erhalten hat), einige Probestücke von alaunirtem Gips in einen Ofen einzusetzen, in welchem Basterformen gebrannt werden. Herr March hatte die Güte, auf mein Ersuchen, ähnliche Versuche mehrere Male anstellen zu lassen, so dass es mir möglich ist, auch hierüber die erhaltenen Resultate mitzutheilen. Die alaunirten und an der Luft getrockneten Gipsproben

wurden in Kapseln zu gleicher Zeit mit den Basterformen in den Ofen eingesetzt und dann erst aus dem Ofen herausgenommen, als die letztern fertig gebrannt waren. Die Gipsproben waren an eine Stelle des Ofens gesetzt worden, welche nicht die heftigste Hitze des Brandes zu ertragen hatte. Die herausgenommenen Probestücke zeigten das oben schon beschriebene Ansehen; sie wurden fein gepulvert und ein Theil des gesiebten Pulvers nur mit Wasser, ein anderer mit Alaunlösung angerührt. Hierbei ergaben sich ganz dieselben Resultate. Der durch Behandlung mit Alaunlösung herbeigeführte härtere Cohäsionszustand zeigte sich durch die ganze Masse der Abgüsse hindurch, ein Umstand, der ebenfalls der besonderen Berücksichtigung werth ist, da dieselben hierdurch eine vorzüglich gute Eigenschaft erhalten.

Da nun die viele Male wiederholten Brennversuche in dem Ofen, dessen sich Herr March zum Brennen der Bastern bedient, darthun, dass der alaunirte Gips in *Oefen* gebrannt werden kann, dass er, wie oben angegeben, Gipsabgüsse von so ausgezeichnet guten Eigenschaften liefert, so wird es am zweckmässigsten sein, denselben fabrikmässig in einem hierzu besonders gebauten Ofen zu brennen, welches zu thun auch Herr March beabsichtigt. Es dürfte alsdann auch ein Gips erhalten werden, der bei der Verwendung zu Abgüssen nicht die schwach isabellgelbe Färbung, sondern eine rein weisse zeigt, wie dieses Erstere immer der Fall war, wenn die alaunirten Gipsproben gleichzeitig mit Basterformen im Ofen gebrannt wurden. Vielleicht dass der stark eisenoxydhaltige Thon, aus dem die Bastern gefertigt werden, die Ursache der schwach isabellgelben Farbe ist, welche die Abgüsse zeigen, indem es eine bekannte Thatsache ist, dass Eisenoxyd bei starker Hitze sich verflüchtigt und in dem vorliegenden Falle die Ursache der Färbung sein möchte *), ein Umstand, welcher aber alsdann nicht eintreten könnte, würde der alaunirte Gips in einem zu diesem Zwecke besonders gebauten Ofen gebrannt.

Die gehärteten Abgüsse haben folgende Eigenschaften:

Die Härte derselben ist mindestens die des Alabasters und Marmors; dicker ausgegossene Platten haben eine so grosse Fes-

*) Die Hitze in dem Glattbrennofen der Königl. Porcellanfabrik zu Berlin steigt so hoch, dass Stabeisen, in eine Kapsel eingesetzt, sich verschlackt und das Oxyd sich verflüchtigt; vergl. Handbuch der technischen Chemie von Schubarth. 3. Aufl. Bd. I. S. 521.

tigkeit, dass nur sehr kräftige Schläge mit einem eisernen Hammer im Stande sind, dieselben zu zertrümmern. Die Oberfläche derselben ist von der Beschaffenheit, dass sie mit nassen Tüchern abgewaschen werden kann, ohne auch nur im mindesten darunter zu leiden, wodurch es möglich ist, diese gehärteten Abgüsse stets reinlich zu erhalten. Man kann solche Abgüsse lange Zeit in Wasser liegen lassen, sie werden hierdurch nicht verändert; ja, selbst stundenlang anhaltendes Liegen in *kochendem* Wasser hatte keine Veränderung in ihrer Härte zur Folge, nachdem die Probestücke wieder an der Luft trocken geworden waren. Platten, aus alaunirtem und wieder gebranntem Gips gegossen, blieben *Monate* lang den wechselnden Einflüssen der Atmosphäre ausgesetzt; sie hielten Frost, Schnee, Regenwetter und Sonnenschein aus, ohne im mindesten an ihrer Härte verloren zu haben. Diese vorzügliche Eigenschaft macht die ausgedehntere Anwendung solcher gehärteter Gipse in der Technik um so mehr möglich, und schon hierdurch allein haben die auf die zuletzt angegebene Art gehärteten Gipse einen wesentlichen Vorzug vor denjenigen, welche durch Einlegen in Alaunlösung bereitet werden. An den dünnen Kanten ist ein gut gehärteter Gipsabguss durchscheinend, alabasterähnlich. Die Oberfläche nimmt eine vorzüglich gute Politur an, die Farbe hat einen Stich in's schwach Isabellgelbe.

Beim Anrühren eines alaunirten und wieder gebrannten Gipses mit Alaunlösung bleibt die Masse weit länger flüssig, als dieses bei denjenigen Abgüssen der Fall ist, welche auf die gewöhnliche Weise verfertigt worden sind; die Bindung des Wassers findet weit später statt, die Masse erhärtet aber ruhig in der Form, ohne sich zu drängen und ohne Blasen zu entwickeln. Das Trocknen geschieht wie bei den gewöhnlichen Gipsabgüssen.

Die breiartige Masse des mit Alaunlösung angerührten Gipses lässt sich mit verschiedenen Metallverbindungen und anderen Farben färben, als z. B. mit Chromgelb, Berlinerblau, Karmin, Ultramarin u. s. w., wodurch sich bunte Marmorirungen hervorbringen lassen, wie dieses schon Herr March im grösseren Maassstabe ausgeführt hat, indem die Wandbekleidungen des Flurs seines Hauses mit solchem gefärbten und polirten Gips bedeckt sind, wodurch eine täuschende Nachahmung des Marmors hervorgebracht worden ist.

Aus allen diesen so eben mitgetheilten Thatsachen geht dem

nach mit Sicherheit hervor, dass die bei uns vorkommenden Gipse eben so wie die französischen geeignet sind, nach dem oben beschriebenen Verfahren einen sehr harten und zu vielen technischen Anwendungen sehr brauchbaren Gips zu liefern. Der Berichterstatter der französischen Abhandlung über das Härten des Gipses hebt hervor, dass es von grossem Werthe sein würde, wenn die Gipse Frankreichs Probeversuchen unterworfen würden, um zu erfahren, ob jeder irgendwo brechende Gips zu der besprochenen Härtungsmethode tauglich sei.

Ueber die praktische Benutzung solcher gehärteter Gipse habe ich noch Folgendes anzuführen. Aus oft wiederholten Versuchen des Herrn Modelleurs **Makenthun** geht mit Sicherheit hervor, dass sich mit solchem präparirten Gips *nur* Reliefs und Platten giessen lassen, daher er vorzüglich zu diesem Zwecke und zu Wandbekleidungen anzuwenden ist. Es gelang *nie*, Statuen und freie Figuren mittelst eines solchen Gipses zu giessen, indem gerade die freien Theile, als Arme, Beine, immer unvollkommen ausgebildet wurden. Der Grund dieses Uebelstandes ist sehr wahrscheinlich in folgendem Umstande zu suchen. Der alaunirte und dann wieder gebrannte Gips ist weit schwerer als der gewöhnlich gebrannte, und da er sich auch später mit dem Wasser bindet als der letztere, so sackt er sich, d. h. die tiefer liegenden Stellen der freien Theile füllen sich mit Gipspulver, welches sich noch nicht mit dem Wasser verbunden hat, das letztere steht über dem Gips, wodurch ein Zerreissen in diesen Theilen oder, was dasselbe sagt, ein Ausgehen derselben zur Folge hat.

LXXIV.

Literarische Nachweisungen.

Annal. d. Physik u. Chemie. Von Poggendorff. 1843. *No.* 12.

Untersuchung der Gichtgase eines norweg. Hohofens. Von Scheerer und Langberg.

Ueber das Temperatur-Maximum in einem Hohofen und über den Effect der erwärmten Gebläseluft. Von Scheerer.

Ueber den färbenden Bestandtheil des Feuersteins, Carneols u. Amethysts. Von W. Heintz.

Dieselben. 1844. *No.* 1.

Ueber d. Allotropie einfacher Körper. Von Berzelius. (Uebersetzung.)

Ueber goldhaltiges Glas. Von Splittgerber.

Chem. Untersuchung des Polianits. Von Plattner.
Ueber das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak. Von H. Rose.
Ueber die Farbenveränderung, welche das neutrale schwefelsaure Chromoxyd in der wässerigen Auflösung durch Erhitzen erleidet. Von Krüger.

Dieselben. No. 2.

Ueber die Zuckersäure und ihre Salze. Von Heintz.
Untersuchung einiger Mineralien. (Im Laboratorium von H. Rose ausgeführt.)
Ueber das wasserfreie schwefligsaure Ammoniak. Von H. Rose.
Ueber das Verhalten des Kupferchlorids zum Schwefelquecksilber. Von Rammelsberg.
Ueber das Chromoxyd. Von Krüger.

Dieselben. No. 3.

Ueber die Oxyde des Kobalts und einige Verbindungen desselben. Von Beetz.
Ueber die Titansäure. Von H. Rose.

Annalen der Chemie und Pharmacie. Von Wöhler und Liebig.

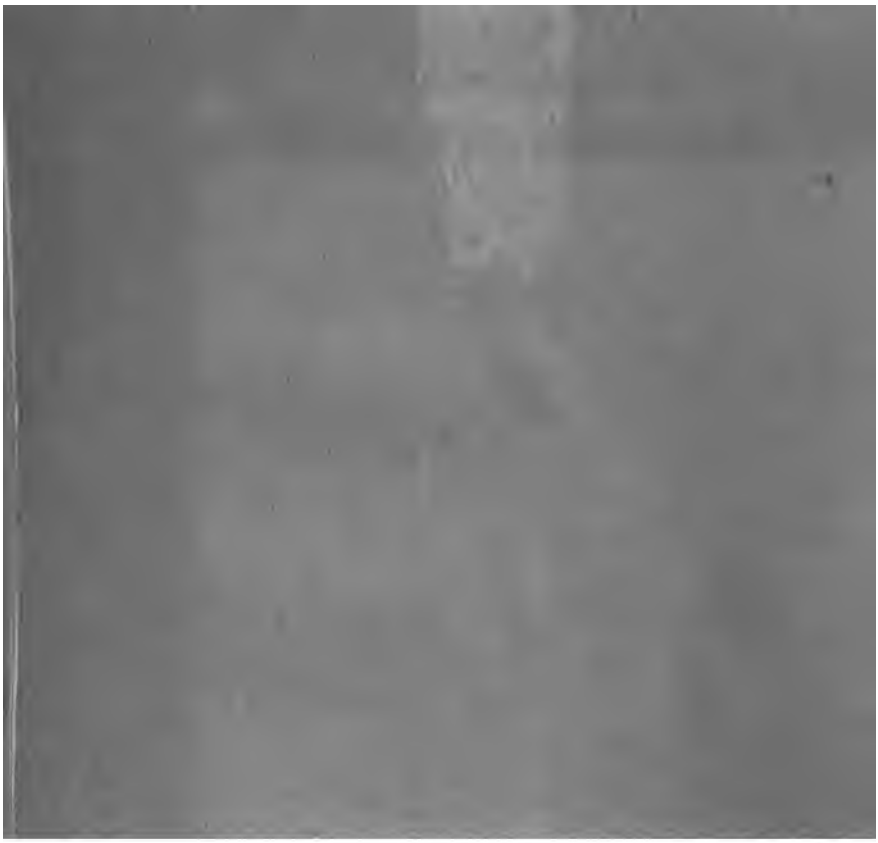
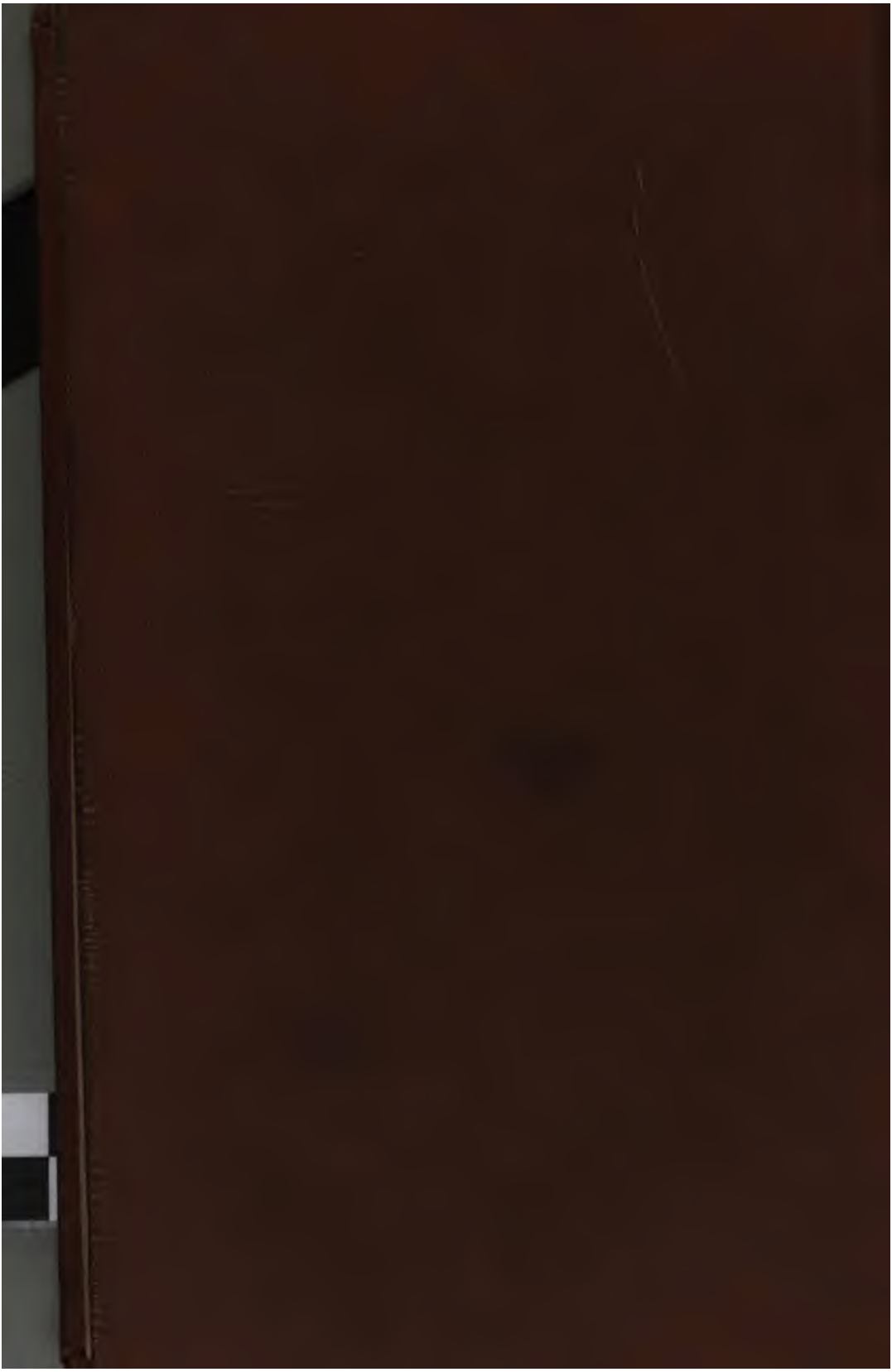
October 1843.

Untersuchung einiger Flechtenarten. Von Rochleder und Heldt.
Ueber die Pyroguajacsäure. Von Sobrero.
Analyse des Mineralwassers zu Salzhausen. Von Liebig.
Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Ferrocyankalium. Von Fownes.
Ueber die Zusammensetzung des Badeschwammes. Von Croockewit.
Ueber Pektinsäure. Von Fromberg.
Ueber die Constitution der Galle. Von Theyer und Schlosser.
Ueber die Wermuthsäure. Von Zwenger.

Dieselben. Januar 1844.

Ueber die Röstung organischer Körper. Von Reichenbach.
Ueber die Destillationsproducte der Meconsäure. Von Stenhouse.
Chem. Untersuchung einiger fumarsauren Salze und d. Constitution der Fumarsäure. Von Rieckher.
Ueber Maleïnsäure. Von Büchner jun.
Ueber die Zersetzung des benzoësauren Ammoniaks durch die Wärme. Von Fehling.
Ueber den Einfluss des Guanodüngers auf die unorgan. Bestandtheile der Pflanzen. Von Dr. Vogel jun.

Dieselben. Februar.

Ueber die Bernsteinsäure. Von Fehling.
Ueber die flüchtige Säure der Butter. Von Lerch.
Analyse des Mineralwassers von Driburg. Von Varrentrapp.
Notiz über Mannitgehalt des Agarin piperatus, Chamillenöl, Bereitung der Harnsäure und Zusammensetzung der Kartoffelasche.

Druck der Teubner'schen Officin in Leipzig.